

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

MAR 19 '65

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER
WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT, UND F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

79. BAND, 2. HEFT
MIT 6 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN IM JUNI 1948)



WIEN
SPRINGER-VERLAG
1948

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse

Sitzungstage: 10. und 24. VI., 7. und 21. X., 4. und 18. XI., 2. XII.

Monatshefte für Chemie

1. Für alle mit der Zeitschrift zusammenhängenden Fragen besteht innerhalb der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse die „Kommission für die Monatshefte für Chemie“.

2. Die Zeitschrift erscheint bis auf weiteres in einzeln berechneten Heften; je 5 bis 6 Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

3. Für die Aufnahme kommen ausschließlich Originalarbeiten in Betracht, deren Umfang 20 Seiten nicht übersteigt. Es wird empfohlen, jedem Manuskript normalen Umfanges eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Druckzeilen) beizufügen (vgl. 5.). Jede Arbeit hat eine Angabe über das Institut, aus dem sie stammt, oder die Anschrift des Verfassers zu enthalten. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur aufgenommen, wenn sie tatsächlich Richtigstellungen enthalten.

4. Der Text soll so knapp wie nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen usw. sind auf das Nötigste zu beschränken; Formeln sind möglichst raumsparend zu schreiben. In Fällen, wo ein Rückgriff auf umfangreiches Belegmaterial auf die Dauer gesichert werden soll, kann der Verfasser dieses Material — vorteilhaft in mehrfacher Ausfertigung — bei der Akademiekanzlei, Wien I/1, Universitätsplatz 2, hinterlegen; von dort kann es Interessenten zur Einsicht freigegeben oder für begrenzte Frist leihweise zur Verfügung gestellt werden. Hierüber wird in der in den Monatsheften erscheinenden gekürzten Arbeit ein Vermerk angebracht.

5. Manuskripte für die Monatshefte sind an die Schriftleitung, Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Galinovsky, Wien IX/71, Währingerstraße 38 (Tel. A 104-50) einzusenden. Die Schriftleitung bestätigt dem Einsender den Tag des Posteinganges. Die Herausgeber legen die von ihnen als geeignet befundenen Manuskripte in der jeweils nächsten Sitzung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse vor. Hierüber erscheint eine Mitteilung (falls laut Ziffer 3 der Text für eine kurze Zusammenfassung eingereicht wurde, unter deren Befügung) im „Anzeiger der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse der Österreichischen Akademie der Wissenschaften“, der unmittelbar nach jeder

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

79. Band / 2. Heft

	Seite
Zigeuner, G. und E. Ziegler. Über Phenolalkohole. VII. Mitt. Verhalten gegenüber Diazoniumverbindungen	89
Ziegler, E. und R. Kohlhauser. Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen. XVI. Mitt. Molekulargewichtsbestimmungen	92
Zigeuner, G. und E. Ziegler. Über Phenolalkohole. VIII. Mitt. Verätherungsreaktionen	100
Brunner, W. H. und E. Bertsch. Beiträge zur Kenntnis der symm. Diamino-aryl-triazine	106
Eitel, A. und R. Fialla. Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Friedel-Crafts-Reaktion. Zur Synthese der Naphthoyl-o-benzoesäuren	112
Späth, E. † und H. Tuppy. Synthese des Cuskygrins	119
Pailer, M. Zur Konstitution des Emetins. (II. Mitt.)	127

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über Phenolalkohole.

VII. Mitteilung. Verhalten gegenüber Diazoniumverbindungen.

Von

G. Zigeuner und E. Ziegler.

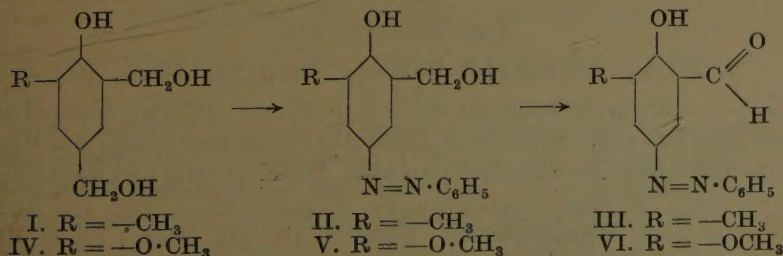
Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 16. Juni 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1947.)

Nach E. Ziegler und G. Zigeuner¹ verhalten sich im allgemeinen Phenolmonoalkohole gegenüber Diazoniumverbindungen genau so wie Phenole. Sind mehrere Methylolgruppen vorhanden, so können diese miteinander stufenweise unter Formaldehydabspaltung verdrängt werden. Als treibendes Moment für diese Erscheinung wurde das elektromere Verhalten der Phenolationen als am wahrscheinlichsten angesehen. Es wurde erkannt, daß ein ursächlicher Zusammenhang zwischen der Fähigkeit der Phenolalkohole in Gegenwart von Natronlauge Diphenylmethane zu geben und ihrer Kupplungsfähigkeit besteht.

Die Untersuchungen in dieser Hinsicht erstreckten sich bis jetzt auf o-Phenolmonoalkohole bzw. o,o'-Dimethylolphenole. Um die oben erwähnten Beobachtungen zu erhärten, haben wir auch die Kupplungsfähigkeit von o,p-Phenoldialkoholen untersucht.

Als Beispiele wählten wir den o-Kresol- (I) und den Guajacoldialkohol (IV). Auch hier zeigte sich die schon am Saligenin beobachtete größere Reaktionsfähigkeit der p-Stelle.



¹ Mh. Chem., 79, 42 (1948). (V. Mitt. d. Reihe.)

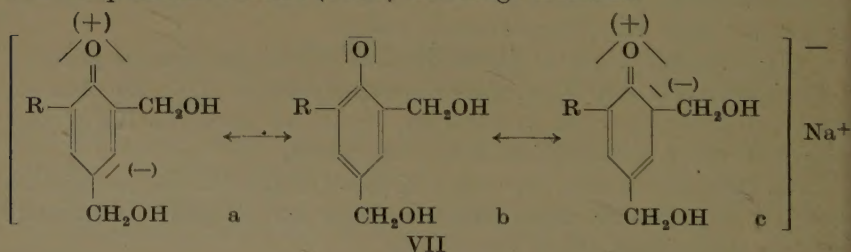
Dies war zu erwarten, denn sowohl o-Kresol- als auch Guajacoldialkohol geben ja bekanntlich bei der Behandlung mit Natronlauge die entsprechenden p-verknüpften Dioxydiphenylmethandialkohole.^{2,3}

o-Kresoldialkohol (I) setzt sich in Gegenwart von Natronlauge mit Benzoldiazoniumsulfat in einer Ausbeute von etwa 80% zum 2-Oxy-3-methyl-5-benzolazo-benzylalkohol (II) um. Die Konstitution dieser Verbindung wurde durch Oxydation mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium zum bereits bekannten 2-Oxy-3-methyl-5-benzolazobenzaldehyd (III)⁴ sichergestellt.

Analoges Reaktionsvermögen zeigt gegenüber Benzoldiazoniumsulfat der Guajacoldialkohol (IV). Auch hier erfolgt die Kupplung in p-Stellung unter Bildung des 2-Oxy-3-methoxy-5-benzolazobenzylalkohols (V). Mit Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetat. Die Oxydation mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium zum entsprechenden 2-Oxy-3-methoxy-5-benzolazobenzaldehyd (VI) gelang gleichfalls. Der Sitz der Benzolazogruppe in dieser Substanz wurde durch Kupplung des o-Vanillinaldehyds mit Benzoldiazoniumsulfat festgelegt.

Der Ersatz der zweiten Methylolgruppe gelang nicht, selbst bei Anwendung des reaktionsfähigeren p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids blieb die Monomethylolverbindung V unverändert.

Abschließend ist zu sagen, daß auch an diesen Beispielen der Zusammenhang zwischen Kupplungsfähigkeit und Diphenylmethanbildung in alkalischem Medium deutlich in Erscheinung tritt. Die Bildung der o-Benzolazoderivate wurde nicht beobachtet, ein Zeichen mehr dafür, daß die p-chinolide Form (VII a) bevorzugt erscheint.



Experimenteller Teil.

1. 2-Oxy-3-methyl-5-benzolazobenzylalkohol (II).

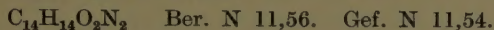
1,68 g o-Kresoldialkohol (I) wurden in 50 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und mit einer Benzoldiazoniumsulfatlösung (dargestellt aus 0,93 g Anilin und 0,69 g Natriumnitrit) versetzt. Die Kupplung trat augenblick-

² A. Zinke, F. Hanus und E. Ziegler, J. prakt. Chem. **152**, 126 (1939).

³ G. Goethals, Natuurwetensch. Tijdschr. **18**, 249 (1936); Chem. Zbl. **1937 I**, 580.

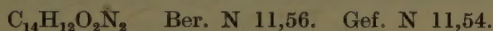
⁴ W. Borsche und C. E. Bolser, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2099 (1901).

lich unter Braunfärbung ein. Beim Ansäuern schied sich das Reaktionsprodukt amorph ab, wurde jedoch nach einigen Stunden kristallin. Die durch Umkristallisieren aus Cyclohexan erhaltenen orangefarbenen Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von 95° .



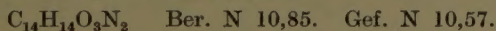
2. 2-Oxy-3-methyl-5-benzolazobenzaldehyd (III).

0,5 g 2-Oxy-3-methyl-5-benzolazobenzylalkohol (II) wurden mit 1 g m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium in 10 ccm 10%iger Natronlauge 4 Stunden gelinde zum Sieden erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser fiel das Reaktionsprodukt in gelben Kristallen aus. Durch Umkristallisieren aus verd. Alkohol wurden gelbe Nadeln erhalten, die einen Schmelzpunkt von 76° aufwiesen und mit dem von *W. Borsche* und *C. E. Bolser*⁴ durch Kupplung des 2-Oxy-3-methylbenzaldehyds mit Benzoldiazoniumchlorid erhaltenen Produkt identisch waren.



3. 2-Oxy-3-methoxy-5-benzolazobenzylalkohol (V).

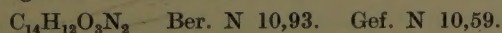
1,84 g 2-Methoxy-4,6-dioxymethylphenol (IV) wurden in 50 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und mit einer Benzoldiazoniumsulfatlösung (dargestellt aus 0,93 g Anilin und 0,69 g Natriumnitrit) versetzt. Die sich beim Ansäuern mit verd. Salzsäure abscheidenden rotbraunen, amorphen Flocken wurden aus Benzol umkristallisiert. Die goldgelben Plättchen zeigten einen Schmelzpunkt von $122,4^{\circ}$.



4. 2-Oxy-3-methoxy-5-benzolazobenzaldehyd (VI).

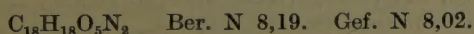
a) 1 g Azokörper V wurde in 20 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und 4 Stunden mit 2 g m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser und Abfiltrieren des Reaktionsproduktes wurden aus Eisessig lange, orangefarbene Nadeln erhalten, die bei 150° schmolzen.

b) Durch Kuppeln von o-Vanillinalehyd in Natronlauge mit Benzoldiazoniumsulfat wurde dasselbe Produkt erhalten. Auch der Mischschmelzpunkt lag bei $151,6^{\circ}$.



5. Diacetat des 2-Oxy-3-methoxy-5-benzolazobenzylalkohols.

0,2 g Azokörper V wurde in Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wenig wasserfreiem Natriumacetat 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Es wurde mit Wasser verdünnt und über Nacht stehen gelassen. Das ölige Produkt erstarrte zu einem Kristallbrei und wurde aus verd. Essigsäure umkristallisiert. Die zu Büscheln verwachsenen Nadeln schmolzen bei 80° .



Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XVI. Mitteilung. Molekulargewichtsbestimmungen.

Von

E. Ziegler und R. Kohlhauser.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 16. Juni 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1947.)

Die bei der Hitzehärtung ablaufenden Reaktionen werden, wie schon in einer Reihe von Arbeiten^{1,2,3} hervorgehoben worden ist, durch einen Polykondensationsprozeß eingeleitet. Unter Abspaltung von Wasser entstehen Poly-(oxybenzyl-)ätherketten (Primärprozeß), die bei höheren Temperaturen verschiedenen Umwandlungen^{1,2,3} unterliegen (Sekundärprozeß).

E. Ziegler und I. Hontschik⁴ haben solche aus p-tert.-Butylphenoldialkohol dargestellte Härtungsprodukte mit Hilfe von Molekulargewichtsbestimmungen und viskosimetrischen Messungen eingehend untersucht und bewiesen, daß die bei niedrigen Temperaturen (125, 140 und 155°) gehärteten Harze auf Grund ihrer Km-Konstante als Polymerhomologe aufzufassen sind. Ein weiterer Beweis kann in der Konstanz der Bromwerte der HBr-Verseifungsprodukte, die von A. Zinke und E. Ziegler⁵ an denselben Produkten beobachtet wurde, erblickt werden.

Zu einem im wesentlichen gleichen Ergebnis gelangten E. Schauenstein und S. Bontempo⁶ anlässlich ihrer Viskositätsmessungen, die sie an aus p-Cyclohexylphenoldialkohol dargestellten Produkten durchgeführt haben. Diese Forscher fanden die bei Härtungstemperaturen von 150, 160, 170 und 180° gewonnenen Harze als polymerhomolog.

¹ A. Zinke und E. Ziegler, Wiener Chemiker-Ztg. **47**, 151 (1944).

² H. v. Euler, Z. angew. Chem. **54**, 458 (1941).

³ K. Hultsch, Kunststoffe **32**, 69 (1942).

⁴ Mh. Chem. **78**, 325 (1948). (XIV. Mitt. d. Reihe.)

⁵ Mh. Chem. **78**, 317 (1948). (XIII. Mitt. d. Reihe.)

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 75 (1943).

Es bestehen demnach gewisse Unterschiede bezüglich des Temperaturbereiches, in welchem solche Poly-(oxybenzyl-)ätherketten beständig sind, was wohl durch die Kernsubstituenten bedingt sein mag.

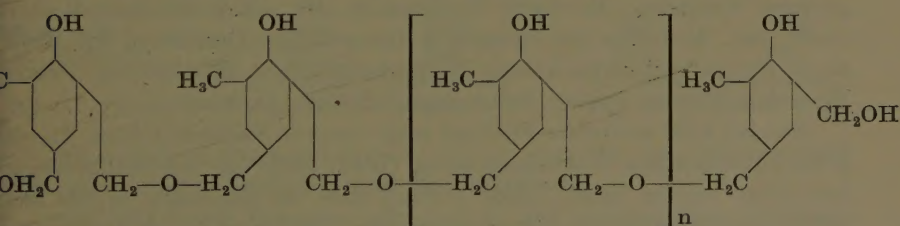
Über geringfügige Widersprüche, die sich bei der Gegenüberstellung der Arbeiten von E. Ziegler und I. Hontschik⁴ und E. Schauenstein und S. Bontempo⁶ ergeben, wurde ausführlich in der XIV. Mitteilung dieser Reihe diskutiert.

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse von Versuchen mitgeteilt, die an Produkten, welchen der o-Kresoldialkohol zugrunde liegt, gewonnen wurden.

Bei der Hitzehärtung des o-Kresoldialkohols sind infolge der ungleichen Stellung der Methylolgruppen gegenüber der phenolischen Hydroxylgruppe verschiedene Verknüpfungsmöglichkeiten (Isomerie) gegeben. Diese Erscheinung wirkt sich nicht auf die Viskosität aus.

Die Verknüpfung der o-Kresoldialkohol-Moleküle zu Poly-(oxybenzyl-)ätherketten kann demnach erfolgen:

1. Jeweils durch eine o-ständige und eine p-ständige Methylolgruppe,



2. oder durch eine abwechselnde o,o- und p,p-Bindung.

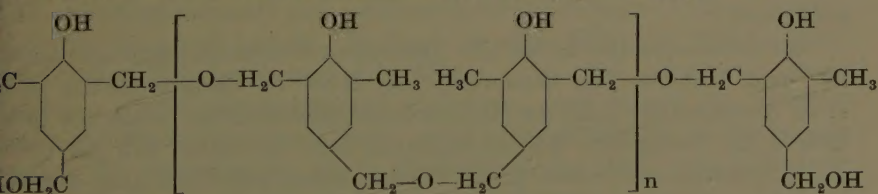


Tabelle 1.

Temp. °C	Ein- waage in g	Gewichts- verlust in g	H ₂ O in Mol.	CH ₃ O in Mol.	Mol.- Gew. aus H ₂ O-W.	Mol.- Gew. kryo- skop.	Br-Werte d. H Br- Verseifungs- prod. ⁷	η sp f. c = 0,05	Km $\times 10^{-4}$
120	4,4951	0,2214	0,451	0,005	291	322	51,31	0,017	10,6
130	4,4915	0,3573	0,731	0,009	562	394	48,54	0,020	10,4
140	4,4941	0,4332	0,862	0,013	1045	882	48,11	0,045	10,4
150	4,5260	0,4689	0,949	0,015	2583	1247	42,37	0,050	8,1
160	4,4975	0,5480	1,102	0,026	—	816	—	0,110	26,5

3. ist noch eine nach beiden Arten erfolgende Verknüpfung der Bausteine in Betracht zu ziehen.

Die zu den folgenden Versuchen verwendeten Harzproben wurden durch Härtung von analysenreinem o-Kresoldialkohol bei Temperaturen von 120, 130, 140, 150 und 160° erhalten.

Die zur Auswertung der Versuche notwendigen Daten sind in Tabelle 1 wieder gegeben. Die Werte wurden nach demselben Verfahren ermittelt, wie dies in der XIV. Mitteilung⁴ dieser Reihe angegeben worden ist.

Auf Grund der Km-Werte sind die bei 120, 130 und 140° gehärteten Produkte als polymerhomolog zu bezeichnen. Dies geht ferner aus der Konstanz der Bromwerte der HBr-Verseifungsprodukte⁷ bei gleichzeitigem Ansteigen des durchschnittlichen Mol.-Gew. hervor. Auch die Proportionalität zwischen η_{sp} und dem kryoskopisch bestimmten Mol.-Gew. ist gegeben.

Die Übereinstimmung der auf kryoskopischem und chemischem Wege ermittelten Molekulargewichte ist befriedigend. Für die bei 130 und 140° gehärteten Produkte etwas zu hoch gefundenen Wasserwerte rühren von geringen Verlusten, die durch Sublimation des o-Kresoldialkohols eintreten, her. Es ließen sich nämlich in den wäßrigen Destillaten mit Hilfe einer für o-Oxybenzylalkohole charakteristischen Blaufärbung durch Eisenchloridlösung Spuren des Ausgangsalkohols nachweisen.

Das bei 150° gehärtete Produkt zeigt insofern Besonderheiten, als es trotz ansteigendem Molekulargewicht (1247) nicht als polymerhomolog bezeichnet werden kann. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den aus p-tert.-Butylphenoldialkohol gewonnenen Produkten,⁴ die bis zum höchsten Durchschnittsmolekulargewicht ein einheitliches Bauprinzip aufweisen.

Die Inhomogenität des bei 150° gehärteten Produktes ergibt sich auch aus dem Absinken des Bromwertes der HBr-Verseifungsprodukte, was einer Abnahme der Zahl der Ätherbrücken gleichkommt. Auch die beinahe 1 Mol betragende Wasserabspaltung läßt vermuten, daß bei 150° Härtungstemperatur neben einem Polykondensationsprozeß noch andere Reaktionen ablaufen. Auch das aus dem Wasserwert berechnete Molekulargewicht von 2583 steht in krassem Gegensatz zu dem nach der kryoskopischen Methode (1247) ermittelten.

Die Zunahme des Molekulargewichtes zeigt wohl, daß der Polykondensationsprozeß (Primärprozeß) wahrscheinlich noch nicht abgeschlossen ist. Die relativ hohe Wasserabspaltung und die Abnahme der Bromwerte der HBr-Verseifungsprodukte deuten auf eine beginnende Veränderung der Ätherkettenstruktur hin.

Eine grundlegende Änderung des Bauprinzips tritt erst bei einer Härtungstemperatur von 160° ein. Das Molekulargewicht sinkt von 1247

⁷ A. Zinke und E. Ziegler, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 264 (1944).

auf 816 ab, die Menge des gebildeten Wassers übersteigt das für 1 Mol berechnete Maß und Formaldehyd wird in relativ größerer Menge entbunden.

Anschließend haben wir auf Grund der Tatsache, daß die Löslichkeit⁸ von Polymerhomologen mit der Kettenlänge etwas abnimmt, ein bei 140° gehärtetes Produkt in Fraktionen aufgeteilt und diese auf ihre Eigenschaften untersucht.

Es wurden jeweils 3 g feingepulvertes Harz vom Durchschnittsmolekulargewicht 882 mit 60 ccm Dioxan übergossen, 3 bzw. 6 Minuten geschüttelt, die Rückstände abfiltriert und die Lösungen aufgearbeitet.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.
Mol.-Gew. 882

	3 Minuten		6 Minuten	
Mol.-Gew.	735	1066	820	1355
% Ausbeute	75%	25%	95%	5%
	in Lösung	Rückstand	in Lösung	Rückstand
Km $c = 0,05$...	$10,3 \cdot 10^{-4}$	$10,5 \cdot 10^{-4}$	$10,3 \cdot 10^{-4}$	$10,0 \cdot 10^{-4}$

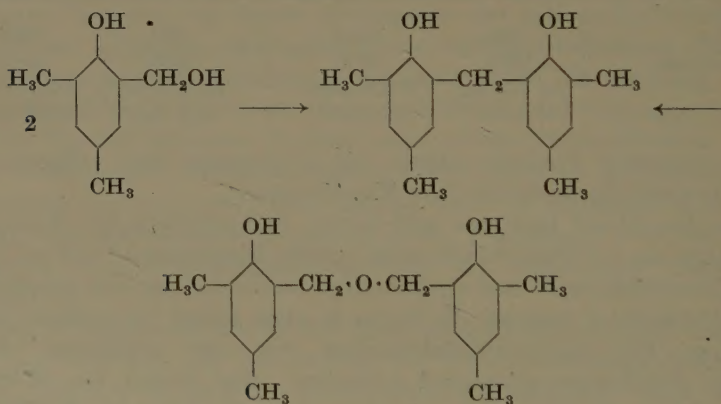
Die einzelnen Produkte zeigen, wie zu erwarten war, vollkommene Übereinstimmung bezüglich ihrer Km-Konstante.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß zwischen den Härtingsprodukten aus o,o'-Phenoldialkoholen (p-tert.-Butylphenol⁴ und p-Cyclohexylphenoldialkohol⁶) und o,p-Dimethylolverbindungen kein grundsätzlicher Unterschied besteht. Es liegen in allen Fällen bei tieferen Temperaturen Poly-(oxybenzyl-)ätherketten vor, die annähernd einen gleichen Polykondensationsgrad aufweisen. Auf Grund des differenzierten Lösungsvermögens lassen sich solche Produkte in Fraktionen teilen, die untereinander wieder polymerhomolog sind. Von Bedeutung ist die Beobachtung, daß der Polykondensationsgrad, also die Anzahl der miteinander verknüpften Grundbausteine, kein allzu hoher ist. Das mit dem höchsten Durchschnittsmolekulargewicht von 1355 gefundene Harz würde einem Polykondensationsgrad von etwa 9 entsprechen. Ketten, aus über 15 bis 20 Grundbausteinen bestehend, dürften daher nicht existenzfähig sein, da bei ihren Bildungstemperaturen bereits Reaktionen eingreifen, die der Ausbildung längerer Ketten entgegenwirken. Dies kommt in dem Absinken des Molekulargewichtes unter gleichzeitigem Auftreten von Spaltprodukten zum Ausdruck.

⁸ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, S. 161, 249 u. 291. Berlin: Julius Springer, 1932.

Veranlaßt durch eine Beobachtung *A. Zinkes* und *E. Zieglers*⁷ haben wir abschließend einige Versuche ausgeführt, die Aufschluß über das Verhalten von Poly-(oxybenzyl)-ätherketten gegenüber Alkalien geben sollten. *A. Zinke* und *E. Ziegler*⁷ erhielten beim Erhitzen eines aus p-tert.-Butylphenol dargestellten, nicht alkalifrei gewaschenen Resols in Leinöl eine kristalline Abscheidung. Bei Abwesenheit von Alkalien blieb jedoch die Lösung klar. Die kristalline Verbindung wurde für ein zyklisch gebautes Vierkernprodukt, deren Kerne durch Methylenbrücken verknüpft sind, angesehen. Daher vermuteten die genannten Autoren seinerzeit, daß beim Härtingsprozeß von Phenolalkoholen die Anwesenheit von Alkali-hydroxyden die Ausbildung von Methylenbrücken begünstigt.

Gestützt wird diese Annahme durch den Befund, daß z. B. u. a. der 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohol⁹ beim Kochen mit 5%iger wäßriger Natronlauge in das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan übergeht. Überraschend ist ferner, daß nicht nur dieser Phenolalkohol, sondern auch sein Äther, der 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyläther¹⁰ die gleiche Umwandlungsfähigkeit aufweist.



Auch der o-Kresoldialkohol¹¹ zeigt im alkalischen Medium diese Erscheinung, es bildet sich in diesem Falle das 3,3'-Dioxymethyl-4,4'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan (S. 97). Es stand daher zu erwarten, daß auch ätherartig verknüpfte Kettenmoleküle, wie sie in den bei niedrigen Temperaturen gewonnenen Härtingsprodukten aus o-Kresoldialkohol vorliegen, in Gegenwart von Alkalien eine Veränderung erleiden.

Um diese Annahme zu überprüfen, wurden jeweils 2 bis 3 g eines aus o-Kresoldialkohol bei 140° gewonnenen Harzes mit etwa 70 ccm 5%iger wäßriger Natronlauge behandelt. Die Reaktionszeiten als auch die Tem-

⁹ *K. Fries* und *K. Kann*, Liebigs Ann. Chem. **353**, 350 (1907).

¹⁰ *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 541 (1941).

¹¹ *A. Zinke*, *F. Hanus* und *E. Ziegler*, J. prakt. Chem. **152**, 126 (1939).

peraturen wurden variiert. Nach Beendigung der Reaktion wurde das in Lösung befindliche Harz mit Kohlendioxyd gefällt, filtriert, gewaschen und getrocknet. Durch neuerliche Molekulargewichtsbestimmungen, Viskositätsmessungen und Ermittlung des Bromwertes der HBr-Verseifungsprodukte konnten die an diesen Produkten vor sich gegangenen Veränderungen studiert werden.

Das Durchschnittsmolekulargewicht des Ausgangsharzes betrug 882, der Bromwert des HBr-Verseifungsproduktes 50,24% (für das reine Dibromid errechnet sich der Wert von 54,38% Br) und das $K_m = 10,36 \times 10^{-4}$.

Aus Tabelle 3 sind die nach Behandeln des Harzes mit Natronlauge ermittelten Werte ersichtlich.

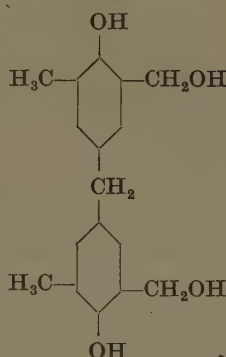


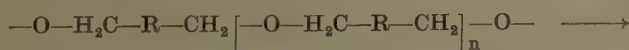
Tabelle 3.

Reakt. Zeit in Stunden	Temperatur °C	Mol.-Gew. kryoskop. (l. Dioxan)		Mol.-Gew. Mittelwert	% Br der HBr- Verseifungsprod.
1	100°	672	688	680	21,24
8	100°	661	648	654	15,09
72	20°	796	782	789	49,90

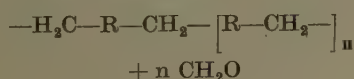
Durch einstündiges Kochen des Harzes in Natronlauge hat dieses tiefgreifende Veränderungen erlitten, was aus der Abnahme des Molekulargewichtes und besonders des Bromwertes der HBr-Verseifungsprodukte zu ersehen ist. Bei Ausdehnung der Reaktionszeit auf 8 Stunden tritt eine weitere geringfügige Verkleinerung beider Werte ein. Bei Zimmertemperatur hingegen vollziehen sich kaum welche Veränderungen, die Ätherkettenstruktur bleibt erhalten.

Somit kommen wir zu der Frage, welche Reaktionsfolge bei der Umwandlung einer Ätherbrücke in eine Methylenbrücke durchschritten wird und welcher Umstand eine Verminderung des Molekulargewichtes hervorruft?

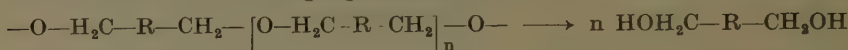
Man könnte z. B. annehmen, daß solche Ätherbrücken infolge intermolekularer Formaldehydabspaltung in Methylenbrücken übergehen. Die Entbindung von Formaldehyd würde natürlich eine Verminderung des Molekulargewichtes bedingen.



R = Phenolkern

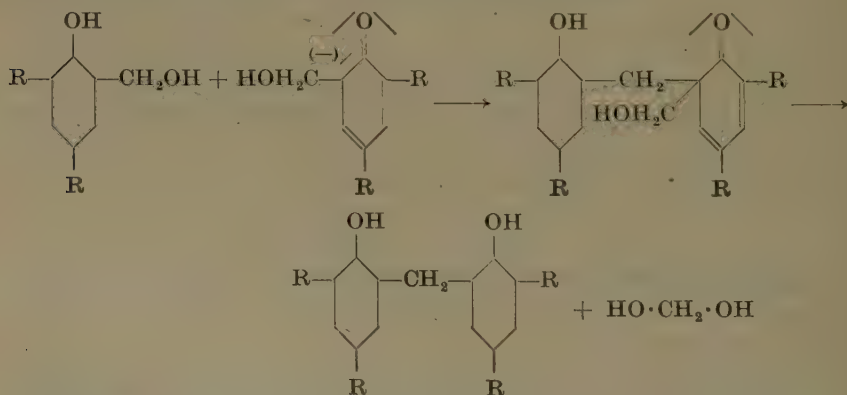


Eine andere Erscheinung, die eine solche grundlegende Änderung des Bauprinzips zur Folge hätte, wäre die Verseifbarkeit der Ätherketten durch Alkali zu dem Ausgangsalkohol.



An unserem Beispiel müßte demnach ein vollkommener Abbau zum o-Kresoldialkohol erfolgen und anschließend durch die katalytische Wirkung der Lauge ein Polykondensationsprozeß unter gleichzeitiger Entbindung von Formaldehyd und Wasser einsetzen. Es sei hier an den schon oben erwähnten 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol⁹ erinnert, der glatt unter diesen Bedingungen in das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan übergeht. Dasselbe trifft auch für den 4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol,¹² den Eugenotinalkohol,¹⁰ den 2-Oxy-3,5,6-trimethyl-benzylalkohol¹³ u. a. m. zu. Während bei Phenolmonoalkoholen die Reaktion mit der Entstehung eines Dioxydiphenylmethanderivates beendet ist, vermag sie vielleicht bei Dimethylophenolen unter Bildung von durch Methylenbrücken verknüpften Kettenmolekülen weiterzuschreiten.

E. Ziegler und G. Zigeuner¹⁴ schließen aus dem Verhalten der Phenolalkohole gegenüber Diazoniumverbindungen, das im ursächlichen Zusammenhang mit ihrer Umwandlungsfähigkeit zu Dioxydiphenylmethanderivaten steht, auf folgenden Reaktionsablauf:



In diesem Zerfall der Ätherbrücken und nachfolgendem Polykondensationsprozeß kann ebenfalls die Änderung des Molekulargewichtes bedingt sein.

Bemerkenswert ist, daß bei achtestündiger Einwirkung von Lauge auf das bei 140° gehärtete Produkt ein Harz entsteht, dem nach den viskosi-

¹² K. v. Auwers, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 2524 (1907).

¹³ Th. Zinke und C. v. Hohorst, Liebigs Ann. Chem. **353**, 362 (1907).

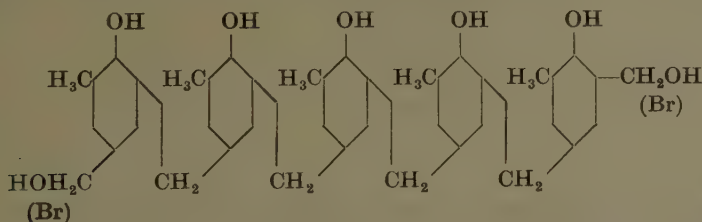
¹⁴ Mh. Chem. **79**, 42 (1948).

metrischen Bestimmungen ein Wert für $K_m = 8,0 \times 10^{-4}$ zukommt. Errechnet man nämlich aus der Kettengliederzahl⁴ des Grundbausteines den Wert für K_m für durch Methylenbrücken verknüpfte Ketten, so kommt man auf die Größe von $K_m = 8,4 \times 10^{-4}$.

Auf Grund der oben gemachten Annahme haben wir versucht, direkt aus o-Kresoldialkohol durch Behandeln mit Lauge zu solchen kettenförmig gebauten Umwandlungsprodukten zu gelangen. Es wurden 2,5 g o-Kresoldialkohol 8 Stunden mit 5%iger wäßriger Natronlauge gekocht und das anfallende Produkt untersucht.

Das Molekulargewicht stieg von 168 (Dialkohol) auf 739, der Bromwert hingegen sank von 54,38% (Dibromid) auf 20,94%. Die viskosimetrische Messung lieferte für K_m , bezogen auf durch CH_2 -Brücken verknüpfte Ketten, einen Wert von $6,4 \times 10^{-4}$.

Es scheint unwesentlich, ob von o-Kresoldialkohol oder von gehärteten Produkten, die Poly-(oxybenzyl-)ätherkettenstruktur aufweisen, ausgegangen wird, denn man bekommt in beiden Fällen Produkte, die ihrem chemischen und physikalischen Verhalten nach, wenn vielleicht nicht identisch, so doch sehr ähnlich sind. Interessant ist ferner, daß die Ermittlung der Molekulargewichte immer Werte um 700 gibt, unabhängig davon, wie groß oder klein das Molekulargewicht des Ausgangsmaterials sein mag. Diesem Durchschnittsmolekulargewicht entspräche eine Kette, bestehend aus etwa 5 bis 6 Grundbausteinen.



Diesem Fünferndialkohol käme ein Molekulargewicht von 648 zu, und für sein Dibromid (HBr-Verseifungsprodukt) errechnet sich ein Bromwert von 20,5% Br.

Scheinbar ist bei der Erreichung dieser Molekülgröße der weiteren Ausbildung von $-\text{CH}_2$ -Brücken infolge Reaktionsträgheit eine Grenze gesetzt.

Über Phenolalkohole.

VIII. Mitteilung. Verätherungsreaktionen.

Von

G. Zigeuner und E. Ziegler.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 16. Juni 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1947.)

Wie wir in einer früheren Mitteilung¹ berichteten, kuppeln Phenolmonoalkohole mit Diazoniumverbindungen unter Eliminierung der Methylolgruppe. Bei o,o'-Dialkoholen wird zunächst nur eine Oxymethylgruppe ersetzt, wie es das Beispiel des p-Kresoldialkohols zeigt. Er wird beim Kuppeln mit 1 Mol Benzoldiazoniumsulfat in den 2-Oxy-3-benzolazo-5-methyl-benzylalkohol (I) übergeführt.

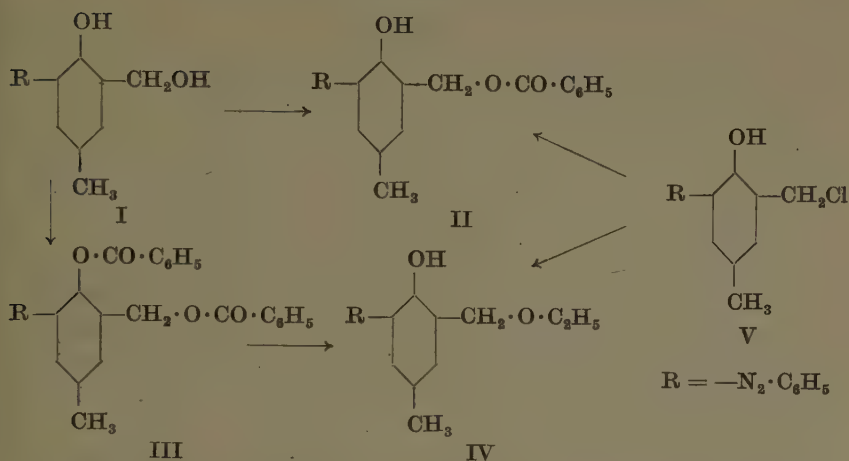
Anläßlich einiger Versuche, dieses Produkt zu benzoylieren, machten wir folgende interessante Beobachtung:

Wird das Natriumphenolat aus 1 Mol Azoalkohol I mit 1 Mol methylalkohol. Lauge dargestellt und in Benzol mit der äquimolaren Menge Benzoylchlorid umgesetzt, so entsteht das Monobenzoat II. Durch Umsetzen des 2-Oxy-3-benzolazo-5-methyl-benzylchlorids (V) mit Natriumbenzoat in Benzol konnte das gleiche Produkt dargestellt werden, womit der Sitz des Benzoylrestes am Methylol bewiesen ist.

Wird hingegen 1 Mol Azoalkohol I mit 2 Molen methylalkohol. Natronlauge und 2 Molen Benzoylchlorid zur Reaktion gebracht, so bildet sich das Dibenzoat III. Auch die Benzoylierung nach *Schotten-Baumann* ergibt dasselbe Produkt.

Dieser Befund zeigt, daß bei der Benzoylierung der Phenolalkohole primär die Methylolgruppe angegriffen wird. Mitunter liefert die Benzoylierung der Phenolalkohole nach *Schotten-Baumann* nur amorphe Produkte (z. B. p-Kresoldialkohol). Der Grund hierfür mag sein, daß sich die Alkoholbenzoate Alkalien gegenüber wie Pseudohalogenide verhalten. Sie gehen bei dieser Behandlung leicht in Chinonmethide über. Dies ließ

¹ E. Ziegler und G. Zigeuner, Mh. Chem. 79, 42 (1948) (V. Mitt. d. Reihe).



sich am Beispiel des 2,6-Dibenzoyloxymethyl-4-methylphenols beweisen, das aus 2,6-Dichlormethyl-4-methylphenol mit Natriumbenzoat in Benzol dargestellt wurde. Bei Einwirken von Natronlauge tritt augenblicklich die Chinonmethidreaktion unter Abscheidung eines amorphen Produktes ein.

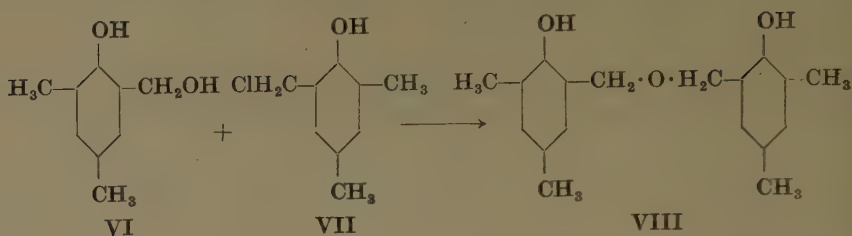
Die Neigung der Benzoate und Pseudohalogenide der Benzolazophenolalkohole, in Chinonmethide überzugehen, scheint gemildert, denn Behandeln derselben mit alkohol. Natronlauge führt zu dem Äther IV. Man könnte vermuten, daß intermediär stabilere, monomere Chinonmethide auftreten, an die dann Alkoholanlagerung stattfindet. Für diese Auffassung würde sprechen, daß die Verätherung der Benzoate nur in Gegenwart von Natronlauge vor sich geht. Das Chlor in den Pseudohalogeniden dürfte beweglicher sein, denn hier tritt die Verätherung auch bei Abwesenheit von Natronlauge ein.

Das intermediäre Auftreten von Chinonmethiden bei der Verätherung von Pseudobromiden mit Methylalkohol hat schon *Th. Zincke*² diskutiert.

Die von uns an benzozylierten Benzolazophenolalkoholen beobachtete Verätherungsreaktion ließ vermuten, daß auch Phenolalkohole mit reaktionsfähigen Pseudophenolhalogeniden zur Umsetzung gebracht werden könnten. Diese Annahme wurde durch folgenden Versuch bestätigt: Äquimolare Mengen von 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohol (VI) und 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylchlorid (VII) gaben beim Kochen in Benzol glatt den 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzyläther (VIII) mit einer Ausbeute von 80%. Diese Verbindung konnte bis jetzt lediglich durch Erhitzen des Xylenolalkohols VI auf 140° erhalten werden.³ Die Ausbeute bewegte sich ungefähr um 50%.

² *Th. Zincke* und *K. Wiederhold*, Liebigs Ann. Chem. **320**, 181 (1902).

³ *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 541 (1941).



R. Quelet und J. Allard⁴ haben eine ähnliche Reaktion am p-Methoxybenzylchlorid beobachtet, das mit dem p-Methoxybenzylalkohol zum 4,4'-Dimethoxydibenzyläther reagiert. Die hohe Ausbeute erscheint weniger verwunderlich, da die phenolische Hydroxylgruppe in diesem Fall durch die Methylgruppe abgedeckt und somit der Ablauf von Nebenreaktionen (z. B. Chinonmethid- bzw. Phenolbenzylätherbildung) verhindert wird.

Die Darstellung des Dibenzyläthers VIII kann aber auch nach einem verkürzten Verfahren durchgeführt werden. Kocht man eine Benzollösung von Xylenolalkohol VI mit Aceton und verd. Salzsäure, so wird der gleiche Erfolg erzielt. Auch diesmal entstand der Äther VIII in einer Ausbeute von 80%.

In diesem Falle kann die Reaktion wohl so abgelaufen sein, daß durch die Einwirkung von Salzsäure aus dem Alkohol VI das Pseudophenolhalogenid VII entsteht, das andererseits, wie bekannt,⁵ durch wäßriges Aceton wieder zum Alkohol VI verseift wird. In diesem Medium wird zwischen Alkohol VI und Pseudophenolhalogenid VII ein Gleichgewicht bestehen, wodurch die an sich langsame Ätherbildung eintreten kann. Dafür spricht, daß beim Behandeln des 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohols (VI) in Benzol mit Salzsäure nur das 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylchlorid (VII) entsteht, während dieses umgekehrt mit wäßrigem Aceton quantitativ den Ausgangsalkohol VI gibt.

Die von uns beobachtete Bildung des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzyläthers (VIII) aus dem Phenolalkohol VI in Gegenwart von Salzsäure kann auch in bezug auf die Säure bzw. Kalthärtung von Bedeutung sein. Die technischen Resole, die als ein Gemisch von Ein- und Mehrkernphenolalkoholen anzusehen sind, besitzen die Fähigkeit, sich in Gegenwart von sauer reagierenden Stoffen zu Produkten, die resitähnlichen Charakter aufweisen, zu kondensieren.

Im allgemeinen⁶ wird angenommen, daß diese Phenolalkohole in Gegenwart von Säuren mit noch freien Kernstellen unter Abspaltung von

⁴ Chem. Zbl. 1938 I, 1112.

⁵ K. Fries und K. Kann, Liebigs Ann. Chem. 353, 352 (1907).

⁶ J. Scheiber, Chem. u. Techn. künstl. Harze, S. 428 u. 433. Stuttgart: Wiss. Verlags-Ges. m. b. H. 1943.

Wasser zu höher molekularen Produkten zusammentreten. *E. Ziegler*⁷ hat wahrscheinlich gemacht, daß bei diesem Prozeß in Gegenwart von Salzsäure Pseudophenolhalogenide auftreten und diese infolge ihrer besonderen Reaktionsfähigkeit unter Chlorwasserstoffabspaltung eine Polykondensationsreaktion unter Ausbildung von $-\text{CH}_2-$ Brücken eingehen. Auf Grund unserer Beobachtungen ist es nicht ausgeschlossen, daß, unter der Voraussetzung der notwendigen günstigen Bedingungen, bei der Kalthärtung zum Teil neben der Verknüpfung der Bausteine durch Methylenbrücken auch eine solche durch Ätherbrücken erfolgt.

*J. Scheiber*⁶ hat auf diese Möglichkeit bereits im Zusammenhang mit der Saliretinbildung aus Saligenin (einem speziellen Fall der Säurehärtung) hingewiesen. Unseres Erachtens scheint diese Ansicht in bezug auf das Saligenin nicht zutreffend, da infolge des deutlichen Überwiegens der freien Kernstellen im Saligenin die Verknüpfung der Bausteine durch Methylenbrücken wohl bevorzugt sein wird.

Experimenteller Teil.

1. 2-Oxy-5-methyl-3-benzolazobenzylbenzoat (II).

a) 0,24 g 2 Oxy-3-benzolazo-5-methyl-benzylalkohol (I) wurden in 10 ccm methylalkohol. 0,1 n-Natronlauge gelöst und das Methanol im Vak. abgedampft. Das so erhaltene Natriumphenolat wurde mit 0,14 g Benzoylchlorid in 50 ccm Benzol eine Stunde am Wasserbad erhitzt, das gebildete Natriumchlorid abfiltriert und das Benzol abgedunstet. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde das Monobenzoat II in Form von schönen, rubinroten Plättchen erhalten, die bei 109° schmolzen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ Ber. C 72,81, H 5,24, N 8,09. Gef. C 72,88, H 5,22, N 7,84.

b) 0,26 g Benzolazophenolpseudochlorid V wurden in Benzol gelöst und mit der mehrfach molaren Menge Natriumbenzoat 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren des Natriumchlorids, des überschüssigen Natriumbenzoats und Abdunsten des Benzols entstanden durch Umkristallisieren aus Alkohol gleichfalls rubinrote Plättchen mit einem Schmp. von 109° . Auch der Mischschmp. zeigte denselben Wert.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ Ber. N 8,09. Gef. N 8,42.

2. Dibenzoat des 2-Oxy-3-benzolazo-5-methylbenzylalkohols (III).

a) Nach Darstellung des Natriumphenolats aus 0,24 g Azoalkohol I mit 20 ccm 0,1 n-methylalkohol. Natronlauge und Umsetzung mit 0,28 g Benzoylchlorid bildeten sich durch Umkristallisieren aus Alkohol, Pyridin-Wasser bzw. Aceton-Wasser schöne, längliche, leuchtend orange-gelb gefärbte Plättchen mit einem Schmp. von 138° .

⁷ Mh. Chem. 78, 334 (1948). (IV. Mitt. d. Reihe.)

b) 0,24 g Azoalkohol I wurden in überschüssiger 10%iger wäßriger Natronlauge gelöst und mit einem Überschuß Benzoylchlorid geschüttelt. Das kristallin abgeschiedene Reaktionsprodukt ließ sich gleichfalls aus Aceton-Wasser umkristallisieren und zeigte denselben Schmelzpunkt.

$C_{28}H_{22}O_4N_2$ Ber. C 74,65, H 4,32, N 6,22. Gef. C 74,43, H 4,88, N 6,13.

Bei der Behandlung von 0,24 g Azoalkohol I mit 15 ccm 0,1 n-methylalkohol. Natronlauge und 0,21 g Benzoylchlorid in der oben beschriebenen Weise kristallisierten aus Alkohol sowohl das Monobenzoat II als auch das Dibenzoat III in reiner Form nebeneinander aus und konnten leicht mechanisch getrennt werden.

3. 2-Oxy-3-benzolazo-5-methylbenzyläthyläther (IV).

a) 0,2 g Monobenzoat II wurden in 20 ccm Äthylalkohol gelöst und mit 2 ccm 1 n-Natronlauge versetzt. Beim Kochen färbte sich die Lösung rasch dunkelrot. Beim Ansäuern schied sich das Reaktionsprodukt ölig ab, wurde jedoch nach 24 Stunden kristallin. Die durch Umkristallisieren aus Pyridin-Wasser erhaltenen frischarbenen Nadeln schmolzen bei 53,5°.

b) 0,3 g Dibenzoat III ergaben nach analoger Behandlung dasselbe Produkt.

c) 0,26 g 2-Oxy-3-benzolazo-5-benzylchlorid (V) ließen sich durch Kochen mit absolutem Äthylalkohol leicht in den Benzyläthyläther (IV) überführen. Sowohl der Schmelzpunkt als auch die Mischschmelzpunkte, die mit den beiden nach obigen Methoden erhaltenen Produkten durchgeführt wurden, zeigten den Wert von 53,5°.

$C_{16}H_{18}O_2N_2$ Ber. C 71,09, H 6,71, N 10,36.

Gef. b) C 71,01, H 6,32, N 10,28. c) C 70,82, H 6,59.

4. 2,6-Dibenzoyloxymethyl-4-methylphenol.

0,2 g 2,6-Dichlormethyl-4-methylphenol wurden in Benzol gelöst und mit einem Überschuß Natriumbenzoat 1 Stunde am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren des Natriumchlorids und Natriumbenzoats wurde das Benzol abgedunstet. Der ölige Rückstand erstarrte und wurde aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 68,5 bis 69°.

$C_{23}H_{20}O_5$ Ber. C 73,39, H 5,36. Gef. C 72,90, H 5,68.

Das Dibenzoat wurde in Äther gelöst und mit wäßriger Natronlauge geschüttelt. Es trat augenblicklich Fällung des amorphen, in Lauge und Äther unlöslichen Chinonmethides ein.

5. 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzyläther (VIII).

a) 1,52 g Xylenolalkohol VI und 1,7 g 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylchlorid (VII) wurden in 70 ccm Benzol $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt.

Nach Abdunsten des Benzols wurde der Rückstand mit Ligroin verrieben. Es trat sofort Kristallisation ein. Farblose Nadeln aus Ligroin bzw. Plättchen aus verd. Alkohol. Schmp. 99 bis 100°.

b) 1 g Xylenolalkohol VI wurde in 150 ccm Benzol gelöst, mit 50 ccm Aceton und 16 ccm verd. Salzsäure (1:1) versetzt. Nach 2stündigem Kochen unter Rückfluß wurde abgekühlt, die Salzsäure im Scheidetrichter abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdunsten des Benzols schied sich der Dibenzyläther VIII beim Anreiben mit Ligroin in schönen Nadeln ab. Umkristallisieren wie oben. Schmp. und Mischschmp. 99 bis 100°.

$C_{18}H_{22}O_2$ Ber. C 75,49, H 7,75. Gef. C 75,50, H 8,09.

Beiträge zur Kenntnis der symm. Diamino-aryl-triazine.

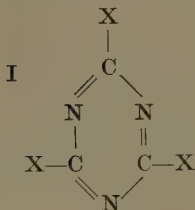
Von

W. H. Brunner und E. Bertsch.

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 19. Juni 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1947.)

Unter den Triazinen, deren Synthesen, sowohl was die vizinalen 1,2,3- und die unsymmetrischen 1,2,4-Körper, als auch die symmetrischen 1,3,5-Triazine betrifft, schon seit geraumer Zeit bekannt sind,¹ spielen die Cyanurkörper die wichtigste Rolle. Sie entstehen durch Polymerisation von Cyanverbindungen XCN, z. B. Bromcyan, Cyanamid, Rhodanid usw., und stellen 2,4,6-Trisubstitutionsprodukte des 1,3,5-Triazins mit drei gleichen Substituenten (z. B. Halogen, OH, NH₂, SH) vor. Es kommt ihnen der gemeinsame Stammkern des Cyanurtyps I zu.



Die trimeren Formen der Alkyl- und Arylcyanide, wie auch die gemischten Tricyanide, bei denen die Stellen 2,4,6 des 1,3,5-Triazinringes teils durch Alkyle, teils durch Aryle besetzt sind,² sind ebenfalls dargestellt worden.

Die Umsetzung der Cyanurhalogenide (X = Halogen in obiger Formel) mit Ammoniak kann stufenweise erfolgen und führt über die Amino-Halogen-Derivate zu den Aminen der symmetrischen Triazinreihe. Die Gleichwertigkeit der Bindung der drei Halogenatome in den Cyanurhalogeniden kann als Beweis für die oben gegebene Struktur des Cyanurtyps angesehen werden.

Als Endprodukt der Ammoniakeinwirkung auf die Cyanurhalogenide erhält man das 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin (X = NH₂ in Formel I), das unter dem Namen *Melamin* bekannt ist. Kondensationsprodukte von

¹ Meyer-Jacobsen, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, Teil 3 S. 1509ff.

² J. prakt. Chem. (2) 35, 83 (1887); 82, 536 (1910); Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 2382 (1890); 25, 2223, 1624 (1892); 34, 1989 (1901).

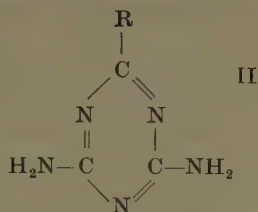
Melamin mit Formaldehyd haben bereits große praktische Verwendung gefunden.³

Entsprechend dieser ausgedehnten Verwendung der Melamin-Kunstharze befaßt sich eine Anzahl von Patenten mit einer billigeren Herstellung von Melamin, als es die Bildungsweise aus den Cyanurhalogeniden durch Einwirkung von Ammoniak darstellt.^{4,5}

Der große Erfolg der Melamin-Kunstharze hatte weiters eine rege Forschertätigkeit auf dem Gebiet der Triazine zur Folge, wobei die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit symmetrischen Diamino-Alkyl- und Aryl-triazinen der allgemeinen Formel II (R = Alkyl oder Aryl) besonders wertvolle Eigenschaften als Kunstharze zeigten. Das besondere Interesse an dieser Kunststoffklasse wird durch die Tatsache erklärt, daß das Ausgangsmaterial für das zur Melaminherstellung verwendete Dicyandiamid *Kalkstickstoff* ist und so die knappe Cellulosebasis bzw. das schwer zu beschaffende Phenol umgangen werden kann. Als Ergebnis zahlreicher Untersuchungen wurde festgestellt, daß zur Umsetzung dieser Art sich Diazine bzw. Amino-triazine verwenden lassen, bei denen bis zu zwei Aminogruppen durch sonstige Reste (OH, Alkyl, Aryl, Halogen, heterozyklische Reste usw.) ersetzt sind.

Da es sich in der vorliegenden Arbeit um Diamine der Triazinreihe handelt, also um symmetrische Triazine, bei denen eine Aminogruppe durch verschiedene Substituenten ersetzt ist, soll auf die Entwicklung der Synthesen dieser Körper näher eingegangen werden. Sie werden mit dem Sammelnamen *Guanamine* bezeichnet.

Guanamine mit aromatischen Resten (R = Aryl in Formel II) sind auch schon seit längerer Zeit bekannt. So hat *Ostrogovich* 1911 aus Dicyandiamid und Benzonitril durch Erhitzen unter Druck das Phenylguanamin, auch Benzoguanamin genannt, darstellen können.⁶ Nach dieser Methode haben *Ostrogovich* und *Georgiu* auch m-Tolyldiaminotriazin, p-Tolyldiaminotriazin und Benzyldiaminotriazin synthetisiert,⁷ jedoch betrug bei allen diesen Arbeiten die Ausbeute nur 25 bis 30%, während als Nebenprodukte Melamin und Ammelin entstanden.



³ Chem. Zbl. 1938 I, 4748; II, 595, 639, 640, 4335; 1940 I, 1909; II, 1651, 2090, 2821; 1942 II, 2103.

⁴ Schweiz. P. 189406, 199784, 200244, 200664, 201622, 205622; D. R. P. (Österreich) 15709; Belg. P. 430211; F. P. 502148; I. G. Jt. P. 370074; F. P. 849610, 850633; D. R. P. 718324. Chem. Zbl. 1938 I, 996; 1939 I, 3800, 4842; 1940 I, 2710; II, 1651; 1941 I, 2541; II, 2254, 2298.

⁵ Chem. Zbl. 1941 I, 935.

⁶ Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. (5) 20 I, 249 (1911).

⁷ Gazz. chim. ital. 60, 648/64 (1930).

Eine Reihe von Untersuchungen, die durchgeführt wurden, hat ergeben, daß basische Stoffe, in geringer Menge zugesetzt, die Kondensation von Dicyandiamid mit Nitrilen so beeinflussen, daß in vielen Fällen nahezu quantitative Ausbeuten erzielt werden können.⁸ Als Katalysator eignet sich vor allem Piperidin, weiterhin zeigen Äthylendiamine, Diäthylamin, Benzylamin, Pottasche, Ätznatron u. a. katalytische Wirkung.

Auf einfache Weise können so die bisher nur schwer zugänglichen Guanamine in guter Ausbeute erhalten werden. In manchen Fällen hat sich Druckanwendung günstig erwiesen.

Aliphatische Guanamine lassen sich, mit Ausnahme des Formoguanamins, nach obiger Methode durch Umsetzung von Dicyandiamid mit den Fettsäurenitrilen herstellen. Jedoch nimmt mit zunehmender Kohlenstoffzahl die Reaktionsbereitschaft ab, bei einer Kettenzahl über sieben ist die Nitrilgruppe nicht mehr befähigt, in Reaktion zu treten. Die Verwendung von Dinitrilen zeigte, daß nur eine Nitrilgruppe zur Reaktion gebracht werden kann.

Mit bestem Erfolge gelingt nach der erwähnten Methode die Herstellung des Benzoguanamins (2-Phenyl-4,6-diamino-1,3,5-triazin), das aus Dicyandiamid und Benzonitril unter Zusatz von wenigen Prozenten Piperidin durch dreistündiges Erhitzen zum Sieden in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wird.

Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, durch Verwendung von substituierten Benzonitrilen zu neuen symmetrischen Diamino-aryl-triazinen zu gelangen.

Fußend auf der Erkenntnis (l. c.), daß organische Basen den Reaktionsverlauf der Synthese von substituierten Triazinen günstig beeinflussen, wurde eine Reihe von substituierten Benzonitrilen zur Umsetzung mit Dicyandiamid gebracht. Da das Piperidin in geringer Menge durch Bildung eines Piperidin-Triazins an der Umsetzung der Nitrile teilnimmt, wurde versuchsweise Phenyltrimethylammoniumhydroxyd sowie Nicotin, also ein Vertreter stark basischer Alkaloide, auf Eignung als Katalysator für die Triazinsynthese geprüft. In beiden Fällen wurde die Synthese des Benzoguanamins aus Benzonitril und Dicyandiamid herangezogen. Während die Verwendung des Phenyltrimethylammoniumhydroxyds die Bildung von Melamin in größerer Menge nicht verhindern konnte, diente das Nicotin lediglich als Lösungsmittel für das Dicyandiamid, das sich beim Erkalten daraus wieder abschied. Es wurde deshalb in den nachfolgenden Untersuchungen wieder das Piperidin als Katalysator verwendet.

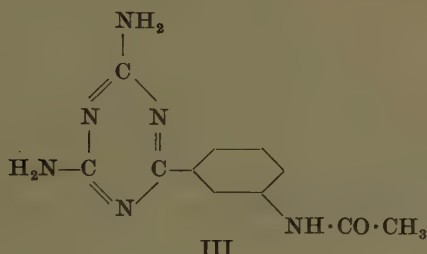
Die Umsetzung der Nitrile mit Dicyandiamid wurde in der Regel durch mehrstündiges Erhitzen im Ölbad auf etwa 200° unter Rückflußkühlung erreicht. Sie verlief unter Ammoniakentwicklung⁹ unter Aus-

⁸ W. Zerweck-W. Brunner, D. R. P. 731309.

⁹ Infolge teilweiser Bildung von Melam und Ammoniak als Nebenreaktion.

scheidung eines festen Reaktionsproduktes, das meist gelblich gefärbt war, in der Kälte eine harte, spröde Masse darstellte, die beim Erwärmen klebrig und zähflüssig wurde. Die weitere Reinigung der vielfach ziemlich schwer löslichen Reaktionsprodukte erfolgte durch Kristallisation aus meist höher siedenden Lösungsmitteln.

Auf diese Weise wurden aus Dicyandiamid und substituierten Benzonitrilen¹⁰ das 3'-Acetylamino-2-phenyl-4,6-diamino-1,3,5-triazin (III),

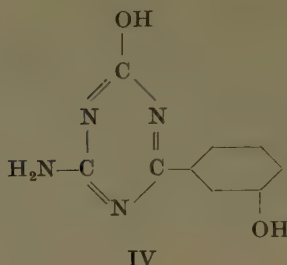


das 4'-Acetylamino-2-phenyl-4,6-diamino-1,3,5-triazin, das 3-Benzamino-2-phenyl-4,6-diamino-1,3,5-triazin und das 4'-Methoxy-2-phenyl-4,6-diamino-1,3,5-triazin dargestellt.

Aus III wurde durch Verseifung das 3'-Amino-2-phenyl-4,6-diamino-1,3,5-triazin erhalten und dieses nachfolgenden Umsetzungen unterworfen. Durch Einwirkung von Monochloressigsäure ergab sich ein Reaktionsprodukt, das als 2-Phenylglycin-4,6-diamino-1,3,5-triazin zu bezeichnen ist. An Stelle von Monochloressigsäure kann auch Chloracetylchlorid zur Umsetzung verwendet werden, wobei man durch weiteren Austausch des Chloratoms der Acetylgruppe zu weiteren Derivaten gelangen kann.

Durch Diazotieren des Aminophenyldiaminotriazins und Erhitzen der Diazolösung wird die Aminogruppe in der Seitenkette in bekannter Weise in die Oxygruppe übergeführt. Jedoch ergab die Analyse des erhaltenen Körpers, daß auch eine Aminogruppe des Kernes in eine Oxygruppe übergegangen war, was mit der Erfahrungstatsache übereinstimmt, daß auch bei Melamin die Aminogruppen durch Erhitzen mit Säuren und Laugen einer schrittweisen Hydrolyse über das Ammelin und Ammelid bis zur Cyanursäure unterliegen. Es resultiert daher aus der heißen, mineral-sauren Diazolösung ein ammelidartiger Körper, der als ein 3'-Oxy-2-phenyl-4-oxy-6-amino-1,3,5-triazin (IV) angesprochen werden kann.

¹⁰ Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 1063, 1494 (1885); J. Amer. chem. Soc. 26, 469 (1904); Beilst. 14, 396; Liebigs Ann. Chem. 149, 302 (1869); J. Amer. chem. Soc. 32, 1495 (1910); 34, 694 (1912); Chem. Zbl. 1903 II, 113; J. Amer. chem. Soc. 26, 477 (1904); Chem. Zbl. 1904 II, 101; 1926 II, 1853; 1936 II, 613.



Experimenteller Teil.

3-Acetylamino-2-phenyl-4,6-diamino-1,3,5-triazin (III): 21 g Dicyandiamid ($\frac{1}{4}$ Mol) werden mit 40 g 3-Acetaminobenzonitril ($\frac{1}{4}$ Mol) unter Zusatz von 3 ccm Piperidin im Ölbad unter Rückflußkühlung erhitzt. Bei 150° beginnt das Gemisch der Ausgangssubstanzen zu schmelzen, bei 200° tritt ein schwaches Sieden ein unter Ausscheidung eines festen Reaktionsproduktes und Ammoniakentwicklung. Nach einstündigem Erhitzen auf 200° ist die Reaktion beendet. Der erhaltene Körper ist sehr leicht löslich in Benzylalkohol, gut löslich in kochendem Wasser, nur wenig löslich in Benzol, Xylol und unlöslich in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Amylalkohol konnte das Triazin in guter Ausbeute (rund 75% d. Th.) als silberglänzende Blättchen vom Schmp. 278° erhalten werden.

$C_{11}H_{12}ON_6$ (244). Ber. N 34,4. Gef. N 34,4, 34,3.

4'-Acetylamino-2-phenyl-4,6-diamino-1,3,5-triazin: 3 g p-Acetaminobenzonitril werden mit 1,6 g Dicyandiamid und 0,2 ccm Piperidin 5 Stunden im Ölbad auf 200° erhitzt. Bei 190° tritt Lösung ein, die Umsetzung verläuft unter Ammoniakentwicklung, wobei sich neben der Ausscheidung eines festen Reaktionsproduktes aus der Lösung in geringer Menge ein weißes Sublimat an den kälteren Teilen des Reaktionsgefäßes absetzt. Aus dem Hauptprodukt kann nach dem Pulvern durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle das Triazin in weißen Nadeln vom Schmp. 268° in etwa 50%iger Ausbeute erhalten werden.

$C_{11}H_{12}ON_6$ (244). Ber. N 34,4. Gef. N 34,1, 34,0.

3'-Benzamino-2-phenyl-4,6-diamino-1,3,5-triazin: Ein Gemisch von 4,2 g Dicyandiamid ($\frac{1}{20}$ Mol) und 21,1 g 3-Benzaminobenzonitril ($\frac{1}{20}$ Mol) wird mit 0,5 ccm Piperidin im Ölbad 1 Stunde auf 200° erhitzt, wobei sich wiederum ein festes Reaktionsprodukt ausscheidet. Dasselbe ist in Benzyl- und Amylalkohol sehr gut löslich, in Äthylalkohol und Nitrobenzol gut löslich, in Benzol, heißem Wasser nur wenig löslich. Durch

öfteres Umkristallisieren aus Amylalkohol erhält man nadelförmige Kristalle vom Schmp. 252 bis 253° in 60%iger Ausbeute.

$C_{16}H_{14}ON_6$ (306). Ber. N 27,5. Gef. N 27,9 (28,2).

4'-Methoxy-2-phenyl-4,6-diamino-1,3,5-triazin: p-Anissäurenitril¹¹ wird mit Dicyandiamid im Verhältnis 1:1 und Piperidin als Katalysator 3 Stunden im Ölbad auf 200° erhitzt. Das sich ausscheidende Methoxyphenyldiaminotriazin ist durch geringe Mengen von Melamin verunreinigt. Letztere werden aus dem Reaktionsprodukt entfernt, indem man dieses in heißem Nitrobenzol löst, filtriert und die aus dem Filtrat sich ausscheidende Kristallmasse mit Benzol wäscht. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser erhält man das Triazin rein in Form silberglänzender Tafeln vom Schmp. 228°.

$C_{10}H_{11}ON_5$ (217). Ber. N 32,3. Gef. N 32,4, 32,5.

3'-Amino-2-phenyl-4,6-diamino-1,3,5-triazin: 1 Mol der Acetylverbindung (III) werden mit 2,5 bis 3 Mol 1,5 n-Salzsäure 3 Stunden am Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten aus der Lösung des Hydrochlorids durch Neutralisation mit Ammoniak die freie Base gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle resultieren perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 212 bis 213°.

$C_9H_{10}N_6$ (202). Ber. N 41,6. Gef. N 41,6; 41,7.

2-Phenylglycin-4,6-diamino-1,3,5-triazin: 4,7 g Monochloressigsäure werden mit 30 ccm 2 n-Natronlauge genau neutralisiert und mit 10 g Aminophenyldiaminotriazin am Rückfluß erhitzt. In fast quantitativer Ausbeute scheidet sich der Glycinkörper in feinen, gelblichen Nadeln ab. Beim Erhitzen zersetzt sich das Produkt unter Wasseratspaltung und Verkohlung.

$C_{11}H_{12}O_2N_6$ (260). Ber. N 32,3. Gef. N 32,4, 32,6.

Wir möchten Herrn Dr. *Werner Zerweck* für sein reges Interesse, welches er unseren experimentellen Arbeiten entgegenbrachte, und für seine wertvollen Anregungen unseren besten Dank zum Ausdruck bringen.

¹¹ Bei der Darstellung dieser Verbindung aus p-Anisidin durch Diazotieren und Umsetzung der Diazolösung mit Kupfercyanür wurde als günstigste Versuchstemperatur für die Cyanierung die Temperatur von 60° festgestellt. Bei 25 bis 40° verläuft die Reaktion unvollständig, während bei 80° die Ausbeute infolge Verharzung sinkt.

Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Friedel-Crafts-Reaktion.

Zur Synthese der Naphthoyl-o-benzoesäuren.

Von

A. Eitel und R. Fialla (Wien).

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 10. Juli 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

Naphthalin und Phthalsäureanhydrid kondensieren sich in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid praktisch quantitativ zu einem Gemisch von α - und β -Naphthoyl-o-benzoesäure (Schmp. 176,5° und 167°). In den älteren Literaturangaben wurde bei dieser *Friedel-Crafts*-Reaktion nur die α -Säure beschrieben. Erst *T. C. Mc Mullen* isolierte aus dem Reaktionsprodukt die β -Säure. Aber auch in vielen späteren Angaben^{2,3,4,5,6} wird nur von der α -Säure berichtet. Über die Zusammensetzung des Isomerengemisches sowie über den Einfluß des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Gesamtausbeute und auf die Verschiebung des Isomerengleichgewichtes liegen keine genauen und zum Teil einander widersprechende Angaben vor. Von diesen seien die bedeutendsten erwähnt:

Ohne Lösungsmittel wurde obige Reaktion von *Ador* und *Crafts*⁷ und von *W. Müller* (I. G. Farbenind.)⁸ ausgeführt, erstere erhielten bloß 0,54% α -Säure.

¹ J. Amer. chem. Soc. **44**, 2058 (1922).

² *P. H. Groggins* und *H. P. Newton*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **22**, 157 (1930).

³ *H. W. Underwood* und *W. L. Walsh*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 940 (1935).

⁴ *R. Weiß* und *J. Koltes*, Mh. Chem. **65**, 351 (1935).

⁵ *E. H. Johnson*, *V. Weinmayr* und *R. Adams*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3289 (1932).

⁶ *E. Galotti* und *P. Galimberti*, Ann. Chim. applic. **22**, 600 (1932).

⁷ Bull. Soc. chim. France (2) **34**, 531 (1880).

⁸ D. R. P. 495447; Chem. Zbl. **1931 I**, 1675.

Mit *Schwefelkohlenstoff* arbeiteten mehrere Autoren^{9,10,11,12}, sie erhielten eine Höchstausbute von 36% oder bezeichneten sie als unbefriedigend. Nur *P. H. Groggins* und *H. P. Newton*² berichteten von 93 bis 97% Ausbute. Alle diese Autoren konnten aus dem Kondensationsprodukt bloß die α -Säure isolieren, nach *C. Graebe*¹⁰ soll die Bildung einer β -Säure niemals erfolgen.

Mit *Benzol* als Verdünnungsmittel arbeiteten *G. Heller* und *K. Schülke*^{12,13}, sie stellten fest, daß dabei keine Benzoylbenzoesäure entstand, sie erhielten sowohl unter Kühlung als auch bei 80° 95% Naphthoyl-o-benzoesäure, ebenso *R. Weiß* und *J. Koltes*;⁴ *P. H. Groggins* und *H. P. Newton*² gaben 92 bis 97% Gesamtausbute an. Obige Autoren isolierten ebenfalls bloß die α -Säure, erst *R. Willstätter* und *E. Waldschmidt-Leitz*¹⁴ sprachen die Vermutung aus, daß eine β -Säure sich namentlich in der Wärme in beträchtlichen Mengen bilden soll. Die Isolierung derselben gelang schließlich *T. C. Mc Mullen*¹ durch fraktionierte Kristallisation, er gewann 70% α -Säure und 20% β -Säure.

o-Dichlorbenzol als Verdünnungsmittel wurde von *P. H. Groggins* und *H. P. Newton*² als besonders geeignet empfohlen, es soll besonders hohe Ausbeuten (97%) und hohen „Reinheitsgrad“ an α -Säure vermitteln. (Schmp. des Rohprodukts 167 bis 172°.) *E. H. Johnson*, *V. Weinmayr* und *R. Adams*⁵ konnten diesen Befund nicht bestätigen, sie fanden für das Rohprodukt ein Schmelzintervall von 153 bis 165°; die β -Säure wurde von obigen Autoren nicht isoliert.

In *Tetrachloräthan* führten die Kondensation *E. Galotti* und *P. Galimberti*⁶ und *E. de Barry Barnett* und *N. R. Campbell*¹⁵ aus; erstere beschrieben nur die α -Säure, letzteren gelang die Trennung der beiden Säuren über die Ammoniumsalze (Ausbute an β -Säure 34%). Ebenso führten *L. F. Fieser* und *E. B. Hershberg*¹⁶ die Reaktion aus, beschrieben beide Isomere, gaben jedoch an, daß die Trennung äußerst schwierig sei.

Auf Grund dieser Literaturangaben war zu vermuten, daß *o*-Dichlorbenzol besonders in α -Stellung dirigiert und Tetrachloräthan in β -Stellung. Nitrobenzol, welches in analogen Fällen stark in β -Stellung drängt,¹⁷ war bisher als Verdünnungsmittel nicht angewandt worden.

⁹ *S. Gabriel* und *J. Colman*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 446 (1900).

¹⁰ *C. Graebe*, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 826 (1896); Liebigs Ann. Chem. **340**, 251 (1905).

¹¹ *G. Goldschmiedt* und *A. Lipschütz*, Mh. Chem. **25**, 1171 (1904).

¹² Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3627 (1908).

¹³ D. R. P. 193961; Chem. Zbl. **1908 I**, 1113.

¹⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1420 (1921).

¹⁵ J. chem. Soc. (London) **1935**, 1031.

¹⁶ J. Amer. chem. Soc. **59**, 1028 (1937).

¹⁷ Vgl. *C. Weygand*, Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 491. Leipzig 1938.

In vorliegender Arbeit wurde daher der Einfluß verschiedener Lösungsmittel und verschiedener Temperaturen sowohl auf die Gesamtausbeute als auch auf die Zusammensetzung des Isomerengemisches untersucht. Um über die letztere Aufschluß zu erhalten, wurden zwei Verfahren angewandt. Die beiden Säuren wurden nach einer *Grignard*-Reaktion isomerenfrei dargestellt^{16, 18, 19} und an Hand definierter Gemische ein Schmelzpunktsdiagramm (s. Abb. 1) erhalten. (Eutektikum bei 43% α -Säure und 136°.) Die nach der *Friedel-Crafts*-Reaktion gewonnenen Rohprodukte zeigten, insbesondere bei Anwendung niedriger Reaktionstemperaturen, eine hinreichende Reinheit (Mol.-Gew. 268 bis 275 gegen 276 ber.), um aus ihren Schmelzpunkten an Hand des Diagramms auf ihre Zusammensetzung zuschließen. Mischschmelzpunkte mit eingewogenen Gemischen der Reinsubstanzen im gleichen Verhältnis zeigten höchstens Erniedrigungen von $\frac{1}{2}$ bis 1°.



Abb. 1.

Zur raschen annähernden Bestimmung diente eine Farbreaktion. Die α -Säure wird von konz. Schwefelsäure intensiv violett¹¹ und die β -Säure ebenso grün¹⁵ gefärbt. Mischungen der beiden Säuren zeigen Zwischenfarbtöne, die sich von 10 zu 10% deutlich unterscheiden; diese Farbreaktion

wurde insbesondere zur Feststellung des Isomerengehaltes weniger reiner Reaktionsprodukte benützt.

Aus den in nebenstehender Tabelle (S. 115) angeführten Versuchsergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Nur Benzol, o-Dichlorbenzol und Tetrachloräthan sind bei dieser *Friedel-Crafts*-Reaktion geeignete Lösungsmittel, um praktisch quantitative Ausbeuten zu erhalten. In Schwefelkohlenstoff gelangt man bei Anwendung von Siedetemperatur zu einer Maximalausbeute von 33%, jedoch von unbefriedigendem Reinheitsgrad. Auch in Nitrobenzol ist die Reaktion stark gehemmt. Höchstaussbeuten (52%) wurden bei 60° erzielt.

¹⁸ Ch. Weizmann, E. Bergmann und F. Bergmann, J. chem. Soc. London 1935, 1367.

¹⁹ L. F. Fieser und E. B. Herschberg, J. Amer. chem. Soc. 62, 49 (1940).

Bei 97° verharzte das Reaktionsprodukt vollständig. Da auch bei 60° beträchtliche Mengen harziger, in Ammoniak unlöslicher Produkte entstanden, wurde ein Versuch bei 40 bis 50° 10 Tage lang durchgeführt; die Ausbeute war jedoch infolge zunehmender Verharzung geringer als bei kürzerer Reaktionsdauer (41 gegen 19%).

Tabelle 1. Versuchsergebnisse.

Versuch	Lösungsmittel	Temp.	Ausbeute (% d. Th.)	Mol.-Gew. (276 theor.)	Schmp. (korr.)	Zusammen- setzung in % α -Säure
1	Benzol	0—20°	87	271	158°	68
2	Benzol	0—20°	91	270	159°	70
3	Benzol	20—80°	91	263	134°	50—60*
4	o-Dichlorbenzol	0—20°	91	272	154°	62
5	Tetrachloräthan	0—20°	93	269	158°	68
6	Tetrachloräthan	20—45°	92	264	144°	60—68*
7, 8	Schwefelkohlenstoff ..	0—20°	15	268	155°	63
9	Schwefelkohlenstoff Merck	0—20°	18	275	155°	63
10	Schwefelkohlenstoff Merck	20—46°	33	285	123°	70—80*
11, 12	Nitrobenzol	20°	28	275	166°	81
13	Nitrobenzol	97°	0	—	—	—
14	Nitrobenzol	40°	49	269	162°	74
15	Nitrobenzol	60°	52	269	161°	73
16	Nitrobenzol (10 Tage).	40—50°	41	270	161°	73

Der Einfluß des Lösungsmittels auf das stets erhaltene Isomeren-
gemisch ist im allgemeinen gering. Die Angabe vieler Autoren, daß sich
nur die α -Komponente bildet, ist unrichtig. Der Gehalt an α -Säure liegt
zwischen 60 und 70%. Bei den Versuchen in Nitrobenzol (Versuche 11
und 12) und in Schwefelkohlenstoff bei Siedetemperatur wurden aller-
dings etwa 80% α -Säure erhalten, aber bei sehr niedrigen Gesamtausbeuten
(28 bis 33%), woraus hervorgeht, daß die Bildungsgeschwindigkeit der
 β -Säure geringer ist als die der α -Säure.

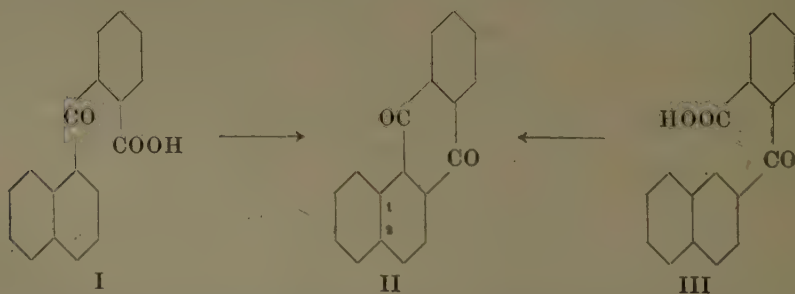
R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz¹⁴ vermuteten, daß bei höherer
Temperatur sich mehr β -Säure bildet, dies läßt sich in gewissen Grenzen
bestätigen. In Benzol bei 80° entsteht ein Isomere ngemisch mit 50 bis
60% α -Säure gegen 70% bei Ausführung des Versuches bei Zimmer-
temperatur. In Tetrachloräthan bei 45° bildet sich ebenfalls etwas mehr
 β -Säure (60% α -Säure gegen 68% α -Säure bei 20°). Auch in Nitrobenzol
erhält man bei höherer Temperatur mehr β -Säure (73% α -Säure bei 60°
gegen 81% α -Säure bei 20°). In Schwefelkohlenstoff jedoch wurde ein
umgekehrtes Resultat erhalten (70 bis 80% α -Säure bei Siedetemperatur

* Isomere ngehalt durch Farbreaktion bestimmt.

gegen 63% α -Säure bei 20°). Die Angaben von *P. H. Groggins* und *H. P. Newton*,² wonach in *o*-Dichlorbenzol besonders α -reiche Produkte entstehen sollen, entspricht nicht den Tatsachen.

L. F. Fieser und *E. B. Hershberg*¹⁶ gaben an, daß die Trennung des Isomerengemisches in seine beiden Komponenten äußerst schwierig sei und schlugen daher vor, zur Reindarstellung der beiden Naphthoyl-*o*-benzoesäuren eine *Grignard*-Reaktion anzuwenden. Dazu konnte festgestellt werden, daß zwar die Ausbeuten bei dieser Herstellung der α -Säure befriedigend sind (75%), bei der Darstellung der β -Säure jedoch konnten trotz Arbeitens im Wasserstoffstrom²⁰ und Aktivierung des Magnesiums nach *A. v. Baeyer*²¹ übereinstimmend mit den Autoren niemals mehr als 37% d. Th. erhalten werden. Stellt man das Isomerengemisch nach der *Friedel-Crafts*-Reaktion dar, so erhält man bei Verwendung von Benzol, *o*-Dichlorbenzol oder Tetrachloräthan als Verdünnungsmittel Gesamtausbeuten von über 90%. Die Trennung des Gemisches in seine Komponenten gelingt ohne besondere Mühe durch Abtrennung des in Wasser schwerer löslichen Ammoniumsalzes der β -Säure¹⁵ und nachfolgende Kristallisation der in Freiheit gesetzten Säuren aus Benzol. Der *Friedel-Crafts*-Reaktion gebührt aber insbesondere dann der Vorzug, wenn man die Naphthoyl-*o*-benzoesäuren zum Zwecke des Ringschlusses zum 1,2-Benzanthrachinon darstellt. Für diesen Ringschluß wurden bisher stets die reinen Säuren als Ausgangsprodukt^{10,12,22} verwendet, man gelangt jedoch ebenfalls zu einem einheitlichen Keton, wenn man von dem Rohsäuregemisch ausgeht.

Unterwirft man die α -Säure (I) dem Ringschluß, so erhält man 1,2-Benzanthrachinon (II).

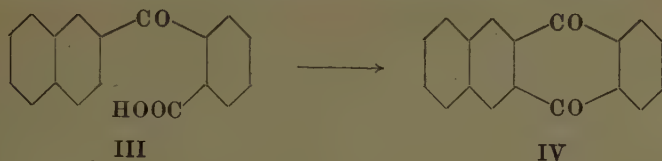


Aus der β -Säure (III) könnten beim Ringschluß theoretisch sowohl 1,2-Benzanthrachinon (II) als auch 2,3-Benzanthrachinon (IV) entstehen.

²⁰ *J. Salkind*, Ber. deutsch. chem. Ges. **67**, 1031 (1934).

²¹ Ber. deutsch. chem. Ges. **38**, 2759 (1905).

²² *G. Elbs*, Ber. deutsch. chem. Ges. **19**, 2209 (1886). — *R. Scholl* und *C. Seer*, Liebigs Ann. Chem. **394**, 119 (1912). — *C. Barnett* und *R. Campbell*, J. chem. Soc. (London) **1935**, 1031.



Es konnte jedoch gezeigt werden, daß bei Verwendung von Schwefelsäure, Schwefelsäure und Borsäure, und Phosphorpentachlorid als Ringschlußmittel nur erstere Reaktion vor sich geht. Auf Grund dieses Befundes ist es nun nicht notwendig, das bei der *Friedel-Crafts*-Reaktion anfallende Rohsäuregemisch in seine Komponenten zu zerlegen. Man gelangt zu einem einheitlichen Keton, wenn man das Rohsäuregemisch mit obig angeführten Mitteln dem Ringschluß unterwirft, nur bei Verwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel erhält man ein unscharf schmelzendes Ketongemisch, aus welchem sich jedoch nur das 1,2-Benzanthrachinon isolieren läßt.

Experimenteller Teil.

α - und β -Naphthoyl-o-benzoesäure: 0,1 Mol Phthalsäureanhydrid und 0,105 Mol Naphthalin wurden innig vermischt und portionenweise in ein kräftig gerührtes Gemisch von 0,22 Mol wasserfreiem Aluminiumchlorid in der 7- bis 10fachen Menge (bezogen auf Phthalsäureanhydrid)²³ des jeweiligen Verdünnungsmittels eingetragen oder das Aluminiumchlorid in das suspendierte Gemisch der Reaktionspartner anteilsweise zugefügt. Die Reaktion wurde bei der in der Tabelle zuerst angegebenen Temperatur begonnen, nach einer halben Stunde wurde auf die an zweiter Stelle angegebene Temperatur 5 bis 6 Stunden erhitzt und schließlich über Nacht ohne Rühren stehen gelassen. Nach Zersetzung mit Eis und Salzsäure wurden das Lösungsmittel und unter Umständen vorhandenes Naphthalin mit Wasserdampf abgetrieben, die über der Reaktionsmasse befindliche Flüssigkeit noch warm abgegossen und mehrmals mit heißem Wasser zur völligen Entfernung der Phthalsäure ausgewaschen, sodann mit Ammoniak versetzt, zum Sieden erhitzt, der Überschuß an Ammoniak abgetrieben und mit Tierkohle gekocht. Das erkaltete Filtrat wurde in Eis und Salzsäure unter Umschwenken einfließen gelassen, der flockig ausfallende Niederschlag nochmals umgefällt, chlorionenfri ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Durch Titration mit n/10-NaOH wurde das Molekulargewicht des erhaltenen Säuregemisches bestimmt.

Schmelzpunktsdiagramm. Isomerenfreie α - und β -Naphthoyl-o-benzoesäure wurden nach einer *Grignard*-Reaktion^{16,18,19} dargestellt. Die Aus-

²³ Bei den Versuchen 15, 16 und 17 wurde mit der dreifachen Menge Nitrobenzol gearbeitet.

beuten betrugen in Übereinstimmung mit der Literatur bei der α -Säure 75% und bei der β -Säure 37%. Auch durch Arbeiten im Wasserstoffstrom²¹ und Aktivierung des Magnesiums durch Jod²² konnte diese Ausbeute nicht erhöht werden. Das Diagramm wurde nach *H. Rheinboldt*²⁴ ermittelt: Gewichtsproz. α -Säure: 100:176,5°; 90:171°; 80:165,5°; 70:159°; 60:152°; 50:144,5°; 48:141,5°; 46:140°; 45:138°; 43:136° (*Eutektikum*); 42:137,5°; 40:139,5°; 30:148,5°; 20:155°; 10:161°; 0:167°.

1,2-Benzanthrachinon: Je 10 g Rohsäuregemisch (zirka 70% α -Säure) wurden mit 10 g Borsäure und 100 ccm konz. Schwefelsäure 6 Stunden auf 60° oder mit 100 ccm konz. Schwefelsäure 6 Stunden auf 50° oder mit 8 g Phosphorpentachlorid auf 110 bis 200° erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmasse wurde auf Wasser gegossen, das ausgeschiedene Keton mehrmals mit verd. Natronlauge gewaschen und schließlich aus Eisessig umkristallisiert; es wurden 7,8 g, 5,9 g und 4,7 g 1,2-Benzanthrachinon vom Schmp. 168° erhalten, dies entspricht 84%, 63% und 51% d. Th. Bei Verwendung von Aluminiumchlorid bei 130° als Kondensationsmittel wurde ein Ketongemisch vom unscharfen Schmp. 150 bis 164° erhalten, aus welchem nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol und Eisessig 1,2-Benzanthrachinon in einer Ausbeute von 37% erhalten wurde.

²⁴ J. prakt. Chem. (2) **111**, 242 (1925).

Synthese des Cuskygrins.

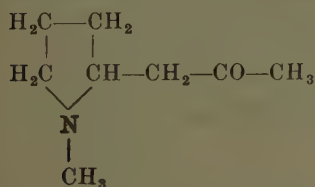
Von

E. Späth †, w. M. d. Akad. d. Wiss., und H. Tuppy.

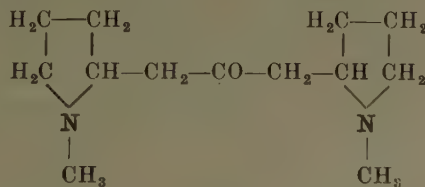
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 15. Juli 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

Cuskygrin wurde im Jahre 1889 von C. Liebermann¹ aus dem Gemisch der Hygrinbasen, die in südamerikanischen Coca-Blättern das Cocain begleiten, isoliert. Cuskygrin, $C_{13}H_{24}ON_2$, ist dem Hygrin, $C_8H_{15}ON$, sehr ähnlich und nahe verwandt. Beide Basen sind farblose Öle, beide stellen Ketone dar, die durch Chromsäureoxydation in Hygrinsäure übergehen. Hygrinsäure ist, wie R. Willstätter durch Synthese erwies,² die α -Carbonsäure des N-Methylpyrrolidins. Dadurch war festgelegt, daß auch Hygrin und Cuskygrin α -substituierte Derivate des N-Methylpyrrolidins sind. Liebermann schlug nun für Hygrin die Formel I, für Cuskygrin die Formel II vor. K. Heß und H. Fink konnten die Hygrinformel durch Synthese beweisen,³ bestritten jedoch die Liebermannsche Cuskygrinformel und schlugen an deren Stelle eine neue Struktur (III) vor.⁴ Sie begründeten diese damit, daß Cuskygrin weder



I



II

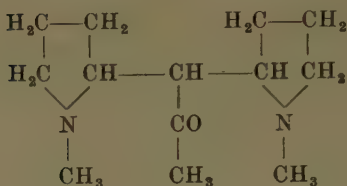
mit Benzaldehyd noch mit Amylnitrit noch mit Oxalester reagiert, was gegen die Anwesenheit von zwei einer Ketogruppe benachbarten Methylen-

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 679 (1889).

² Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 1160 (1900).

³ Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1986 (1915).

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 781 (1920).



III

gruppen spricht. Ein anderes Argument für die neue Strukturformel war die von *Heß* und *Fink* angenommene Existenz zweier isomerer Hydrazone des Cuskygrins. Als Hauptargument führten sie jedoch das Ergebnis einer von *W. Traube* aufgefundenen⁵ und von ihnen bei Cuskygrin angewandten Abbaureaktion an: Cuskygrin reagiert in äthylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Stickoxyd; das Umsetzungsprodukt liefert nach hydrolytischer Spaltung mit guter Ausbeute die Natriumverbindung des Methylen-di-isonitramins $\text{CH}_2(\text{N}_2\text{O}_2\text{Na})_2$, die nach *Traube* nur bei Anwesenheit der Atomgruppierung $-\text{CO}-\text{CH}_3$ entstehen soll. — Im Jahre 1925 gelang *K. Heß* und *R. Bappert*⁶ ein Abbau des Cuskygrins zu n-Undecan und n-Undecanol-(6): Das Alkaloid wurde zuerst mit Natrium und Alkohol reduziert und dann das Reduktionsprodukt, das aus zwei raumisomeren Carbinolen (α - und β -Dihydrocuskygrin) bestehen soll, erschöpfend methyliert. Das Ergebnis des *Hofmannschen* Abbaues, die normale Kette von elf Kohlenstoffatomen, spricht scheinbar eindeutig für die *Liebermannsche* Konstitutionsformel. Da jedoch ein N-Methylpyrrolidinkern im Cuskygrin sehr locker gebunden ist — wird doch Cuskygrin schon durch Erhitzen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge teilweise in Hygrin umgewandelt⁴ —, hielten *Heß* und *Bappert* es für möglich, daß während des Abbaues eine intramolekulare Umlagerung eingetreten sei. — Im Jahre 1933 zeigten nun *W. E. Sohl* und *R. L. Shriner*,⁷ daß das Methylen-di-isonitramin, dessen Bildung das Hauptargument für die *Heßsche* Cuskygrinstruktur war, gar nicht aus dem Alkaloid entsteht, vielmehr auch ohne dieses sich durch Einwirkung von Stickoxyd auf den beim Abbau verwendeten Äthylalkohol bildet. Dadurch scheint die *Liebermannsche* Formulierung des Cuskygrins als eines 1,3-Di-[N-Methyl- α -pyrrolidyl]-propanons-(2) so gut wie bewiesen zu sein. Trotzdem behaupten *Sohl* und *Shriner* nicht mehr, als daß diese Formel „wahrscheinlich“ den Tatsachen entspricht.

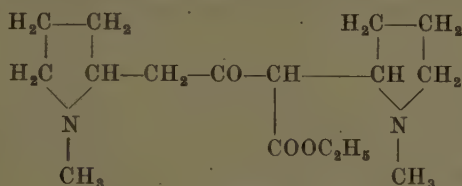
Synthetische Versuche wurden erstmals 1920 von *Heß* und *Fink*⁴ unternommen. Später versuchten *Heß* und *Bappert*⁶ erfolglos, den beim

⁵ Liebigs Ann. Chem. **300**, 81 (1897).

⁶ Liebigs Ann. Chem. **441**, 137 (1925).

⁷ J. Amer. chem. Soc. **55**, 3828 (1933).

Stickoxydabbau aus Cuskygrin in geringer Menge erhaltenen [N-Methyl- α -pyrrolidyl]-essigsäureäthylester nach *Claisen* zu kondensieren, um so eine der *Liebermannschen* Cuskygrinformel entsprechende Verbindung partialsynthetisch darzustellen. Der [N-Methyl- α -pyrrolidyl]-essigester wurde später von *Sohl* und *Shriner*,⁷ zuletzt wieder von *F. E. King*, *J. W. Clifton* und *H. T. Openshaw*⁸ synthetisch erhalten. Die letztgenannten Forscher unterwarfen diesen Ester erneut der *Claisen*-Kondensation unter Verwendung von metallischem Natrium in Toluol-Äther. Sie erhitzten das Reaktionsprodukt mit 50%iger Schwefelsäure und erhielten ein basisches Öl, das ein kristallisiertes Dipikrat vom Schmp. 155 bis 157° (Zers.) lieferte. Dieses jedoch war nicht identisch mit dem Dipikrat des Cuskygrins, das nach *Heß* und *Fink*⁴ bei 215° (Zers.) schmilzt. Die englischen Forscher nehmen auf Grund der Analyseergebnisse an, daß es sich bei ihrem Pikrat um das des Zwischenprodukts IV handle; dieser



IV -

Ketoester habe sich also der hydrolytischen Spaltung widersetzt. Auch *King*, *Clifton* und *Openshaw* sprechen von der *Liebermannschen* Formel nur als von der „wahrscheinlichen Struktur“ des Cuskygrins.

Wir haben uns neuerdings die Synthese des Cuskygrins zum Ziel gesetzt.

Unser Ausgangsmaterial bildete Pyrrol. Dieses wurde nach *J. E. Reynolds*⁹ mit metallischem Kalium in Pyrrolkalium verwandelt und dieses mit Methyljodid zu N-Methylpyrrol umgesetzt.¹⁰ Aus diesem läßt sich nach *C. D. Nenitzescu* und *E. Solomonica*¹¹ sowie *W. E. Sohl* und *R. L. Shriner*⁷ durch Einwirkung von Diazoessigester bei Anwesenheit von Kupferpulver [N-Methyl- α -pyrryl]-essigsäureäthylester gewinnen, aus dem durch alkalische Verseifung [N-Methyl- α -pyrryl]-essigsäure (V) erhalten wurde.

Während bei der trockenen Destillation des Bariumsalzes dieser Säure fast nur unter CO₂-Abspaltung 1,2-Dimethylpyrrol entstand, wurde durch trockene Destillation des Thoriumsalzes oder besser noch des Bleisalzes bei 200 bis 270° in guter Ausbeute (bis zu 60% d. Th.) rohes 1,3-Di-[N-

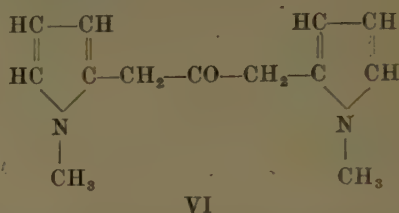
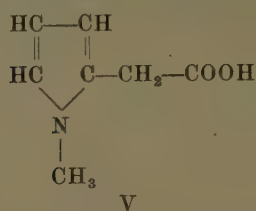
⁸ J. chem. Soc. London 1942, 422.

⁹ J. chem. Soc. London 95, 506 (1909).

¹⁰ K. Heß und F. Wissing, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1422 (1914).

¹¹ Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1924 (1931).

Methyl- α -pyrryl]-propanon-(2) (VI) als gelbes Öl gewonnen, das nach Destillation im Hochvakuum erstarrte und nach weiterer Reinigung rein weiße Nadeln vom Schmp. 68 bis 69° bildete.



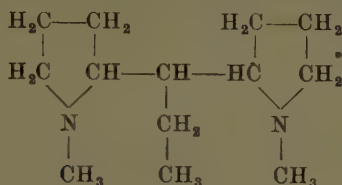
Das 1,3-Di-[N-Methyl- α -pyrryl]-propanon-(2) ließ sich in Eisessig mit Palladiummohr als Katalysator hydrieren. Die Wasserstoffaufnahme wurde nach Absorption der vier Mole Wasserstoff, die zur Umwandlung in 1,3-Di-[N-methyl- α -pyrrolidyl]-propanon-(2) theoretisch notwendig sind, abgebrochen. Wir fanden bei der Aufarbeitung des Hydrierungsprodukts nur einen Teil der eingesetzten Substanzmenge als ein basisches Öl. Ein bedeutender Teil lag stets als Harz vor. Das basische Produkt wurde im Kugelrohr im Wasserstrahlvakuum destilliert; es bestand aus zwei Verbindungen. Sie ließen sich durch oftmaliges Umkristallisieren ihrer Pikrate aus Aceton-Alkohol trennen. Das schwerer lösliche Pikrat schmilzt bei 215° (Zers.) (im Kofler-Apparat). Der von *Heß* und *Fink* angegebene Schmelzpunkt des Cuskygrindipikrats ist 215° (Zers.).⁴

Vorteilhafter als die verlustreiche fraktionierte Kristallisation ist die Trennung des Ölgemisches selbst durch fraktionierte Destillation. Der höher siedende und mengenmäßig bedeutendere Anteil geht bei 150 bis 160°/11 mm über und besteht zum größten Teil aus Cuskygrin. Durch Umsetzung dieser Fraktion mit Pikrinsäure, Pikrolonsäure und Styphninsäure wurden gut kristallisierende und äußerst schwer lösliche Derivate gewonnen. Zum Vergleich wurden aus natürlichem Cuskygrin¹² ebenfalls das Dipikrat, Dipikrolonat und Distyphnat (von denen in der Literatur nur das schon erwähnte Dipikrat beschrieben ist) dargestellt. Mischschmelzpunkte ergaben keine Depression und bewiesen die Identität der Derivate des natürlichen und des synthetisch erhaltenen Cuskygrins.

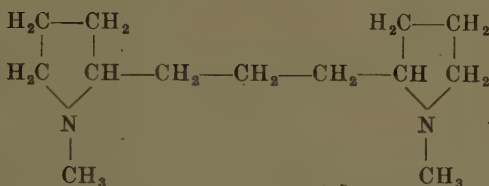
Der niedriger siedende, bei zirka 120°/11 mm übergehende ölige Anteil gab ein bei 180 bis 182° (Zers.) schmelzendes Dipikrat. Dieses dürfte mit dem Pikrat jener bei 125°/16 mm siedenden Substanz identisch sein, welche *Heß* und *Fink*⁴ aus Cuskygrin- α -hydrazon durch Einwirkung von Natriumäthylat nach *Wolff* und *Kishner* erhalten haben und das bei 185° schmelzen soll. Sie schrieben diesem Körper die Formel VII zu,

¹² Für die Überlassung von 1 g Cuskygrindinitrat sei der Chinin-Fabrik Braunschweig Buchler & Co. bestens gedankt. *K. Heß* hat seine Arbeiten mit Material derselben Firma durchgeführt.

während ihm entsprechend der richtigen Konstitutionsformel des Cuskygrins (II) die diesem entsprechende Formel VIII zukommen muß. Es



VII



VIII

ist sehr wahrscheinlich, daß dieser Körper, der statt der Ketogruppe des Cuskygrins eine Methylengruppe besitzt, während der Hydrierung durch unerwünschte Reduktion der Oxogruppe gebildet wurde, obwohl an Stelle des bei Hydrierung von Pyrrolderivaten üblichen Platinoxidkatalysators Palladium gerade deshalb verwendet wurde, weil bei Verwendung dieses Katalysators Ketogruppen viel langsamer angegriffen werden. Die Analysenergebnisse für dieses Pikrat stimmen mit den für das Dipikrat des 1,3-Di-[N-Methyl- α -pyrrolidyl]-propans berechneten Werten gut überein.

Durch unsere von der [N-Methyl- α -pyrrol]-essigsäure ausgehende und über das 1,3-Di-[N-Methyl- α -pyrrol]-propanon-(2) führende, einfache Synthese des 1,3-Di-[N-Methyl- α -pyrrolidyl]-propanons-(2), das sich als identisch mit dem natürlichen Cuskygrin erwies, haben wir die Frage der Konstitution des Cuskygrins endgültig geklärt und bewiesen, daß die von *Liebermann* aufgestellte Cuskygrinformel die Struktur des Alkaloids richtig wiedergibt.

Experimenteller Teil.

Trockene Destillation des Thoriumsalzes der [N-Methyl- α -pyrrol]-essigsäure.

0,278 g [N-Methyl- α -pyrrol]-essigsäure wurden in wenig Wasser gelöst, mit 0,106 g Na_2CO_3 neutralisiert und mit einer wäßrigen Lösung von 0,348 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 12 \text{ aq}$ versetzt. Das Thoriumsalz der Säure fiel als amorphes Pulver aus. Ausbeute: 0,348 g (89% d. Th.).

0,280 g des Thoriumsalzes wurden im Vakuum von 12 mm erhitzt. Bei einer Luftbadtemperatur von 200° begann ein braungelbes zähes Öl überzugehen, ohne daß eine unter CO₂-Entwicklung vor sich gehende Bildung von 1,2-Dimethyl-pyrrol zu beobachten war. (Im Gegensatz dazu herrschte diese unerwünschte Zersetzung bei einer analogen trockenen Destillation des Bariumsalzes der Säure vor.) Das bei Erhitzen bis 270° überdestillierende Öl wurde durch Destillation im Hochvakuum bei 0,001 mm und 110 bis 120° Luftbadtemperatur gereinigt. Das so erhaltene gelbe Öl färbt sich an der Luft braun. Ausbeute: 0,0686 g (44,5% d. Th.).

Trockene Destillation des Bleisalzes der [N-Methyl- α -pyrryl]-essigsäure.

2,721 g rohe Säure wurden mit 1,04 g Na₂CO₃ neutralisiert. Nach Zusatz von 3,72 g Pb(CH₃COO)₂ · 3 aq. gelöst in möglichst wenig Wasser, schied sich das Bleisalz der [N-Methyl- α -pyrryl]-essigsäure in feinen Kristallen ab. Ausbeute: 3,571 g (74,2% d. Th.).

Das Bleisalz wurde im Vakuum von 15 mm erhitzt. Bei zirka 170° schmolz das Salz unter starker Gasentwicklung, wobei eine geringe Menge einer leichtflüchtigen Flüssigkeit überdestillierte. Zwischen 200 und 270° ging ein gelbes, später braungelbes Öl über. Die vereinigten Rohdestillate (0,967 g) wurden mit Äther aufgenommen, eine geringe Menge eines in Äther unlöslichen braunen Harzes abfiltriert und der Äther abgedampft. Der Rückstand wurde bei 0,003 mm und zirka 120° (Luftbadtemperatur) destilliert. Ausbeute: 0,786 g (60% der aus dem Bleisalz theoretisch möglichen Ausbeute).

1,3-Di [N-Methyl- α -pyrryl]-propanon-(2).

Beim Stehen im Vakuum erstarrte das gelbe ölige Destillat zu einem Kristallkuchen. Dieser wurde auf Ton abgepreßt und die von ihrer öligen Verunreinigung befreiten Kristalle in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt. Hierauf wurde mehrmals aus Äther-Petroläther oder aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Auf diese Weise wurde das 1,3-Di-[N-Methyl- α -pyrryl]-propanon-(2) in Form schöner weißer Nadeln erhalten, die bei 68 bis 69° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Chloroform und Eisessig, gut in Äther und Alkohol, sehr schwer in Wasser und Petroläther. Lag das Keton in nicht vollständig reiner Form vor, so färbte es sich an der Luft langsam bräunlich.

C₁₃H₁₆ON₂ Ber. N 12,95. Gef. N 12,83.

Oxim: Die Lösung von 0,030 g 1,3-Di-[N-Methyl- α -pyrryl]-propanon-(2) in überschüssiger alkoholischer Hydroxylaminlösung wurde nach 48stündigem Stehen bei Zimmertemperatur eingedampft. Der Rückstand

wurde aus verd. Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 0,024 g. Das Oxim wurde in alkoholischer Lösung mit Tierkohle entfärbt. Die rein weiße Verbindung schmolz nach wiederholtem Umlösen aus verd. Alkohol bei 115 bis 116°.

$C_{13}H_{17}ON_3$ Ber. N 18,17. Gef. N 18,00, 18,21.

Semicarbazon: 0,027 g Keton wurden in alkoholischer Lösung mit einem Überschuß einer alkoholischen Semicarbazidlösung vermischt und über Nacht stehen gelassen. Es hatten sich dann aus der Lösung kleine Drusen schwach gelb gefärbter Kristallnadeln ausgeschieden. Ausbeute fast quantitativ. Das Semicarbazon wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 194 bis 197° (Zers.).

$C_{14}H_{19}ON_5$ Ber. N 25,62. Gef. N 25,62.

Hydrierung des 1,3-Di-[N-Methyl- α -pyrryl]-propanons-(2).

Die Hydrierungen wurden in Eisessig mit Palladiummohr als Katalysator ausgeführt. Für 0,100 g 1,3-Di-[N-Methyl- α -pyrryl]-propanon-(2) verwendeten wir 7 ccm Eisessig und 0,07 g Palladium. Bei der ziemlich konstanten Temperatur von 21,5° (zur Vermeidung stärkerer Verharzung des Hydrierungsprodukts wurde nicht höher erhitzt) ging die Wasserstoffaufnahme sehr langsam vor sich. Sie wurde nach 45½ Stunden abgebrochen. Es waren dann 40,1 ccm Wasserstoff verbraucht worden (95,7% des für 4 Doppelbindungen berechneten theoretischen Verbrauchs von 42,1 ccm).

Nach Abfiltrieren des Palladiums wurden zur essigsauen Lösung, die sich an der Luft nach und nach rot färbte, einige Tropfen konz. Salzsäure gefügt. Hierauf wurde der Eisessig unter vermindertem Druck am Wasserbad abdestilliert, der Rückstand mit konz. Natronlauge versetzt und einige Male mit Äther ausgeschüttelt. Dabei schied sich eine beträchtliche Menge eines in Äther unlöslichen braunen Harzes ab. Die Ätherauszüge wurden über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 11 mm destilliert.

Der bei 120 bis 130°/11 mm übergehende ölige Vorlauf (7 mg) wurde mit 1 ccm Methanol aus dem Kugelrohr gespült und mit einer Lösung von 15 mg Pikrinsäure in 1 ccm Methanol versetzt. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung gelber Kristallnadeln. Nach 10stündigem Stehen wurde abgesaugt. Ausbeute: 10 mg. Schmp. 180 bis 182°. Dieses Pikrat dürfte mit dem bei 185° schmelzenden Dipikrat des von Heß und Fink dargestellten 1,3-Di-[N-Methyl- α -pyrrolidyl]-propans identisch sein. Dafür sprechen außer dem Siedepunkt des Öls und dem Schmelzpunkt des Pikrats auch dessen Analysenwerte:

$C_{13}H_{26}N_2 \cdot 2 C_6H_3O_7N_3$ Ber. C 44,91, H 4,82, N 16,76.
Gef. C 44,80, 44,76, H 4,65, 4,64, N 16,74.

1,3-Di-[N-Methyl- α -pyrrolidyl]-propanon-(2).

Die Hauptmenge des Hydrierungsprodukts (34 mg) ging bei 140 bis 170°/11 mm als farbloses, eigentümlich riechendes Öl über. Sie besteht zum großen Teil aus 1,3-Di-[N-Methyl- α -pyrrolidyl]-propanon-(2).

Dipikrat: Zu 12 mg Öl in 2 ccm Methanol wurde eine Lösung von 24 mg Pikrinsäure in 3 ccm Methanol gefügt. Das über Nacht auskristallisierte Pikrat (14 mg) wurde aus Alkohol-Aceton umkristallisiert. Es begann sich beim Erhitzen oberhalb 200° zu zersetzen und schmolz im Rothschen Schmelzpunktsapparat bei 212°.



Der Mischschmelzpunkt mit einem aus natürlichem Cusckhygrin gewonnenen Dipikrat (vom Schmp. 213°) lag bei 212 bis 213°. Im Kofler-Schmelzpunktsapparat schmolzen sowohl das aus natürlichem wie das aus synthetischem Cusckhygrin erhaltene Dipikrat etwas höher, und zwar nach Zersetzung ab 200° bei 215° unter starker Gasentwicklung. Auch der Mischschmelzpunkt lag bei 215°.

Dipikrolonat: 11 mg öliges Destillat in 2 ccm Methanol wurden mit 0,026 mg Pikrolonsäure, gelöst in 2 ccm Methanol, versetzt. Beim Stehen über Nacht kristallisierten 19 mg eines rötlichgelben Pikrolonats, das beim Verreiben ein gelbes Pulver lieferte. Schmelzpunkt (nach schwacher Dunkelfärbung ab 210°): 218 bis 219°.



Aus natürlichem Cusckhygrin wurde auf analoge Weise ein bei 218 bis 220° schmelzendes Dipikrolonat dargestellt:



Die Mischung der beiden Pikrolonate zeigte keinerlei Schmelzpunktsdepression.

Distyphnat: 11 mg Öl wurden in methylalkoholischer Lösung mit 24 mg Styphninsäure umgesetzt. Die über Nacht ausgeschiedenen gelben Kristallnadeln (16 mg) wurden zur Reinigung mit einer Alkohol-Aceton-Mischung ausgekocht. Schmp. (nach Braunfärbung ab 200°): 206 bis 207°. (Bei sehr langsamem Erhitzen findet man den Beginn der Zersetzung sowie den Zersetzungsschmelzpunkt etwas niedriger.)



Das aus natürlichem Cusckhygrin dargestellte Distyphnat schmolz bei 207 bis 208°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Distyphnat aus synthetischem Cusckhygrin lag bei 206 bis 207° (Zers.).

Zur Konstitution des Emetins.

(II. Mitteilung.)¹

Von
M. Pailer.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Juli 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

In einer kürzlich gemeinsam mit *E. Späth*¹ erschienenen Arbeit wurde über einen *Hofmannschen* Abbau des Emetins berichtet, dessen Ergebnisse einen wesentlichen Beitrag zur Konstitutionsermittlung dieses interessanten Naturstoffes darstellen. Der Abbau wurde so durchgeführt, daß schließlich eine N-freie, zweifach ungesättigte Verbindung entstand, die sich durch Ozonbehandlung in 2-Äthyl-4,5-dimethoxy-benzaldehyd, 2-Äthyl-4,5-dimethoxy-benzoesäure, 2-Äthyl-4,5-dimethoxy-phenol und eine ungesättigte Carbonylverbindung $C_{18}H_{26}O_3$ spalten ließ. Dieses Abbauprodukt gab bei der weiteren Behandlung mit Ozon Methyläthylketon und bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 2-Äthyl-4,5-dimethoxy dihydrozimtsäure. Beim Zusammenbau dieser beiden Spaltstücke, nämlich des Methyläthylketons und der Äthyldimethoxydihydrozimtsäure, ergeben sich für die ursprüngliche Carbonylverbindung die beiden möglichen Formeln II und III, wobei der Dimethoxyäthylbenzolrest (R_1) von dem Isochinolinring A (Formel I) des Naturstoffes stammt. Aus diesen beiden Möglichkeiten ließen sich weiters für die N-freie Verbindung, wie sie beim *Hofmannschen* Abbau unter Entfernung beider N-Atome und nachheriger Hydrierung erhalten wird, die beiden Formeln IV und V ableiten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Feststellung, welche der beiden Formeln dem aus dem Naturstoff erhaltenen Abbauprodukt entspricht. Bei Richtigkeit der Formel IV mußte, im Falle ein weiterer *Hofmannscher* Abbau unter Abspaltung beider N-Atome so geführt werden konnte, daß schließlich der Äthylveratrylrest des ursprünglichen

¹ I. Mitt. gemeinsam mit *E. Späth*, Mh. Chem. 78, 348 (1948).

Ringes A (I) durch Ozon abspaltbar war, dieselbe Carbonylverbindung entstehen, wie bei dem kürzlich beschriebenen Abbau und nachheriger Hydrierung des Ozonspaltproduktes. War die Formel V richtig, mußte eine wesentlich andere Abbauverbindung auftreten.

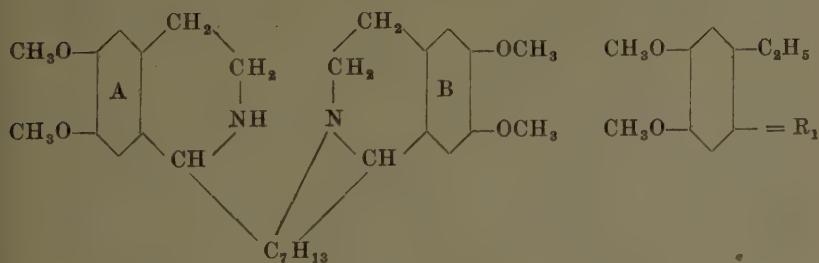
Als besonders geeignet erwies sich der *Hofmannsche* Abbau des N-Acetylemetins, der so geführt wurde, daß zuerst eine Abspaltung des ursprünglich tertiären Stickstoffs eintrat. Die entstandenen Doppelbindungen wurden aushydriert, die Acetylgruppe abgespalten und nun der zweite Tetrahydroisochinolinring bis zur Entfernung des zweiten Stickstoffs abgebaut. Einen ähnlichen Abbau des N-Acetylemetins haben bereits *A. Ahl* und *T. Reichstein*² vor einiger Zeit beschrieben. Sie bauten die Acetylverbindung des Naturstoffes zur dreifach ungesättigten N-Acetylverbindung, unter Eliminierung des ursprünglich tertiären Stickstoffs ab. Die beiden Forscher setzten aber diesen Abbau nicht fort, sondern oxydierten die dreifach ungesättigte N-Acetylverbindung direkt und erhielten 4,5-Dimethoxy-phthalonimid, wodurch sie die Isochinolinstruktur dieses Ringes des Emetins neuerdings bewiesen hatten.

In der vorliegenden Arbeit wurde die erste Abbaustufe des N-Acetylemetins nach den Angaben von *Ahl* und *Reichstein* bis zur Methinbase (VI) durchgeführt. Diese wurde dann katalytisch hydriert, wobei erwartungsgemäß die einer Doppelbindung entsprechende Wasserstoffmenge aufgenommen wurde. Aus dieser Verbindung wurde das bei 252 bis 254° schmelzende Jodmethylat (VII) hergestellt und dieses dann weiter abgebaut. So wurde eine Base mit einer Doppelbindung (VIII) erhalten, die direkt, ohne die Doppelbindung zu hydrieren, zum weiteren Abbau verwendet wurde. Schließlich konnte eine nichtbasische N-Acetylverbindung (IX) mit zwei Doppelbindungen gewonnen werden, in welcher der ursprünglich tertiäre Stickstoff entfernt war. Die beiden Doppelbindungen wurden hydriert (X), wodurch nunmehr diese Molekülseite des Emetins fixiert war. Durch längeres Erhitzen der Acetylverbindung mit methylalkoholisch-wäßriger Salzsäure wurde die Acetylgruppe abgespalten und die freie Isochinolinbase (XI) dargestellt. Aus dieser ließ sich mit CH_3J und Na-Methylat das Jodmethylat (XII) herstellen und der *Hofmannsche* Abbau fortsetzen (XIII und XIV). Nach der üblichen Spaltung der quartären Base wurde die hierbei entstandene Doppelbindung aushydriert. Die hydrierte Base wurde mit CH_3J in Benzol erhitzt. Während dieser Operation wird, ähnlich wie bei der früher beschriebenen Arbeit,¹ der Stickstoff bereits abgespalten. Es wurde daher das Benzol und das überschüssige Jodmethyl im Vakuum vertrieben und der Rückstand in Methanol gelöst mit Silberoxyd behandelt. Das Lösungsmittel wurde wie gewöhnlich im Vakuum abgedampft und der Rückstand

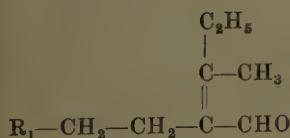
² *Helv. chim. Acta* **27**, 366 (1944).

im Wasserbad erhitzt. So konnte nach der üblichen Aufarbeitung eine N-freie, ungesättigte Verbindung erhalten werden (XV). Die Doppelbindung dieser Verbindung ist nunmehr durch Abspaltung des ursprünglich sekundären N-Atoms, also durch Spaltung des Isochinolinringes A (I) entstanden. Die ungesättigte N-freie Verbindung wurde zur Spaltung an der Doppelbindung in Chloräthyl gelöst und in der üblichen Weise mit Ozon behandelt. Bei der Aufarbeitung des mit Wasser verkochten Ozonids wurde 2-Äthyl-4,5-dimethoxy-benzoesäure, 2-Äthyl-4,5-dimethoxybenzaldehyd, 2-Äthyl-4,5-dimethoxy-phenol und schließlich eine Carbonylverbindung isoliert, welche ein bei 156 bis 158° schmelzendes Semicarbazon der Bruttozusammensetzung $C_{19}H_{31}O_3N_3$ gab. Diese Verbindung gab mit dem Semicarbazon derselben Zusammensetzung vom Schmp. 156 bis 158°, welches nach dem von *Späth* und *Pailer* durchgeführten und eingangs erwähnten Abbau gewonnen worden war, im Gemisch keine Schmelzpunktsdepression. Durch die Identität dieser beiden Spaltstücke, in welchen der Äthylveratrylrest das eine Mal vom Ring A und das zweite Mal vom Ring B der Formel I stammt, ist die symmetrische Formel IV für die N-freie, hydrierte Abbauverbindung bewiesen.

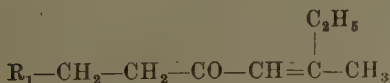
Formelübersicht:



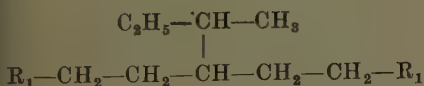
I



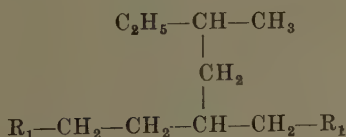
II



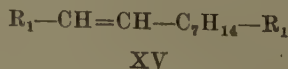
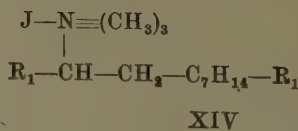
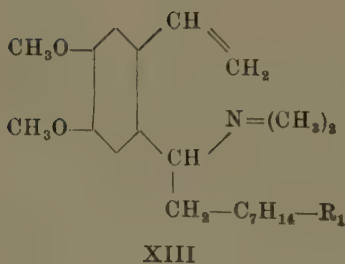
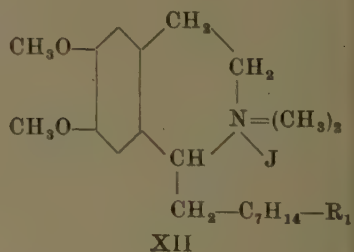
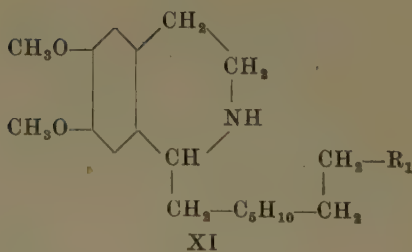
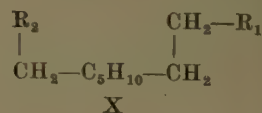
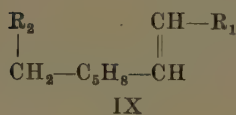
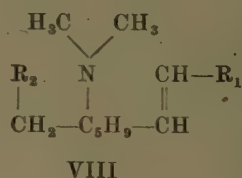
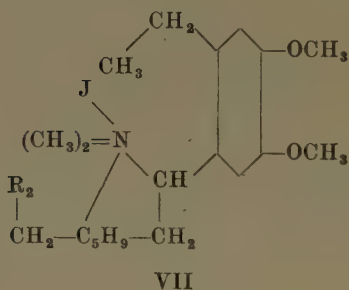
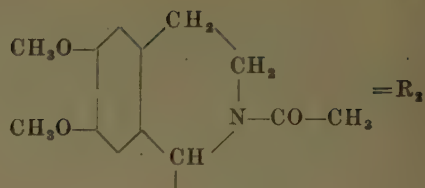
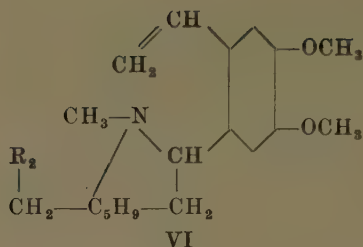
III



IV



V

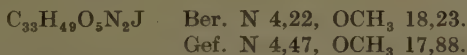


Experimenteller Teil.

Acetylemetin wurde, wie bei *Ahl* und *Reichstein* beschrieben,² nach *Hofmann* abgebaut. Das bei 213 bis 216° schmelzende Jodmethylat des Acetylemetins wurde mit Silberoxyd behandelt und die so gewonnene quartäre Base durch Erhitzen in die Methinbase gespalten.

Hydrierung der Methinbase (VI): 19 g Methinbase wurden in 120 ccm 50%iger Essigsäure gelöst und mit 0,2 g Pd als Katalysator hydriert. Es erfolgte rasche Wasserstoffaufnahme, wobei die berechnete Menge (794 ccm, 0°, 760 mm für $C_{32}H_{44}O_5N_2$) aufgenommen wurde. Der Katalysator wurde hierauf abfiltriert, die Lösung mit starker Lauge alkalisch gemacht und die Base mit Äther aufgenommen. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und der ber. Menge 10%iger KOH wurde nachacetyliert. Nun wurde der Äther mit K_2CO_3 getrocknet und abgedampft.

Darstellung des Jodmethylats (VII): Der Rückstand nach Verdampfen des Äthers wurde in 60 ccm Benzol abs. gelöst und mit 10 ccm Jodmethyl am Rückflußkühler gekocht. Sehr bald setzte eine Abscheidung feine Nadeln, des Jodmethylats, ein, die nach 1 Stunde beendet war. Die Lösung wurde abgekühlt und die Kristalle abgesaugt. So wurden 24,13 g Jodmethylat (VII) gewonnen, welches aus Methanol umgelöst Schmp. 252 bis 254° hatte.



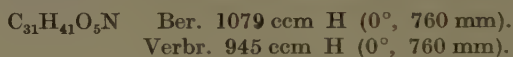
Darstellung der ungesättigten Base (VIII): 24 g Jodmethylat vom Schmp. 252 bis 254° (VII) wurden in 180 ccm Methanol und 60 ccm Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Silberoxyd (hergestellt aus 14 g Silbernitrat) $\frac{1}{2}$ Stunde gut geschüttelt. Von den Silberverbindungen wurde abgesaugt, die Lösung nochmals filtriert und mit 3 g KOH bei 12 Torr eingedampft. Der Abdampfrückstand wurde bei 12 Torr 1 Stunde im Wasserbad erhitzt und hierauf mit Wasser und Äther geschüttelt. Nachdem alles gelöst war, wurde die wäßrige Lösung von der ätherischen abgetrennt, wieder im Vakuum eingedampft und der Rückstand wie früher behandelt. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 10%iger KOH in der üblichen Weise nachacetyliert. Der Äther wurde mit K_2CO_3 getrocknet und abgedampft. Nach dem Trocknen des Abdampfrückstandes bei 10 Torr im Wasserbad wurden 17,2 g glasig erstarrtes Öl erhalten.

Darstellung des Jodmethylats: 17,1 g der Base mit einer Doppelbindung wurden in 100 ccm Benzol abs. gelöst und mit 10 ccm Jodmethyl 1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt. Dabei schied sich eine ölige Schicht ab, die beim Stehen über Nacht erstarrte.



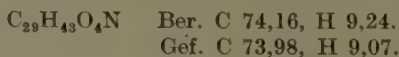
Abbau zur N-Acetylverbindung (Neutralverbindung) (IX): Das vorher beschriebene Jodmethylat wurde in 160 ccm Methanol und 50 ccm Wasser gelöst und mit Silberoxyd (hergestellt aus 12 g AgNO_3) 1 Stunde gut geschüttelt. Von den Silberverbindungen wurde abfiltriert und die Lösung nach Zusatz von 2 g KOH bei 12 Torr eingedampft. Nach $\frac{1}{2}$ stündigen Erhitzen im Wasserbad wurde mit Wasser und Äther aufgenommen. Die wäßrige Lösung wurde nochmals eingedampft und wie früher aufgearbeitet. Die vereinigten Ätherauszüge wurden zur Nachacetylierung wie früher mit Essigsäureanhydrid und 10%iger KOH behandelt. Hierauf wurde die Ätherlösung mit 2 n-HCl erschöpfend ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, schließlich mit NaCl getrocknet und abgedampft. Ausbeute nach dem Trocknen bei 10 Torr im Wasserbad 12,15 g acetylierte Base.

Hydrierung zur Verbindung X: 12,15 g der bei der vorher beschriebenen Abbaustufe gewonnenen neutralen Acetylverbindung wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 0,2 g Pd als Katalysator hydriert.



Der Eisessig wurde im Vakuum vertrieben und die zurückbleibende Verbindung zur weiteren Arbeit verwende.

Acetylabspaltung zur Verbindung XI: 12,1 g der hydrierten Acetylverbindung wurden in 300 ccm Methanol und 240 ccm 10%iger HCl im Einschlußrohr 6 Stunden auf 130 bis 135° erhitzt. Die Anheizzeit bis zur Erreichung dieser Temperatur betrug 3 Stunden. Das erkaltete Rohr wurde vorsichtig geöffnet und nach Verdampfen des gebildeten Chlor-methyls das Methanol unter Zusatz von Wasser bei 10 Torr übergetrieben. Die wäßrige Lösung wurde ausgeäthert, dann alkalisch gemacht und wieder mit Äther extrahiert. Dieser Äther wurde mit K_2CO_3 getrocknet und abgedampft. Der Rückstand, die Isochinolinbase, wog 8,5 g. 0,5 g wurden bei 0,001 Torr und 210 bis 220° Luftbadtemperatur destilliert und analysiert.



Darstellung des Jodmethylats XII: 8 g Base (XI) wurden in 60 ccm Methanol gelöst und mit 10 g Jodmethyl über Nacht stehen gelassen. Schließlich wurde noch 3 Stunden am Rückflußkühler zum leichten Sieden erwärmt. Nach dem Erkalten wurde tropfenweise mit 9 ccm einer Lösung von 4 g Natrium in 100 ccm Methanol versetzt und bei Zimmertemperatur bis zur neutralen Reaktion der Lösung stehen gelassen. Nun wurde neuerdings mit 5 g Jodmethyl versetzt, 1 Stunde zum leichten Sieden erwärmt und nach dem Erkalten 4 ccm Natriummethylat zugegeben. Es wurde nochmals 1 Stunde leicht erwärmt und hierauf das

überschüssige Jodmethyl und ein Teil des Methanols abdestilliert. Diese Lösung wurde direkt zum weiteren Abbau verwendet.

Darstellung der ungesättigten Base XIII: Die Jodmethylatlösung wurde mit Silberoxyd (hergestellt aus 10 g Silbernitrat) $\frac{1}{2}$ Stunde gut geschüttelt und die Lösung, die klar filtriert wurde, mit 3 g KOH bei 12 Torr im Vakuum eingedampft. Der Abdampfrückstand wurde schließlich noch $\frac{1}{2}$ Stunde am Wasserbad erhitzt. Nun wurde in der schon mehrfach beschriebenen Weise aufgearbeitet und das Erhitzen des Rückstandes nach Verdampfen des Wassers wiederholt. Die vereinigten Ätherlösungen wurden zur Abtrennung der Base mit verd. HCl ausgeschüttelt. Diese wurde wieder alkalisch gemacht und die sich nun ölig abscheidende Base mit Äther aufgenommen. Der Äther wurde mit K_2CO_3 getrocknet und abgedampft. Der bei 12 Torr im Wasserbad getrocknete Rückstand (XIII) wog 2,71 g.

Hydrierung der ungesättigten Base XIII: 2,6 g Base XIII wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 0,2 g Pd als Katalysator hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug annähernd die berechnete Menge, nämlich 120 ccm. ($C_{31}H_{47}O_4N$. Ber. 117 ccm, 0° , 760 mm.) Nach beendeter Hydrierung wurde der Eisessig im Vakuum vertrieben und der Rückstand mit Äther und verd. KOH geschüttelt. Der Äther wurde mit K_2CO_3 getrocknet und abgedampft. 2,6 g hydrierte Base.

Darstellung des Jodmethylats XIV und weiterer Abbau: 2,6 g der hydrierten Base wurden in 15 ccm Benzol abs. gelöst und nach Zusatz von 3 ccm Jodmethyl im Einschlußrohr 2 Stunden auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde hierauf in einen Kolben gespült und Benzol und Jodmethyl abgedampft. Der Rückstand wurde in 120 ccm Methanol und 30 ccm Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Silberoxyd (hergestellt aus 5 g Silbernitrat) 1 Stunde gut geschüttelt. Die von Silberverbindungen klar filtrierte Lösung wurde bei 10 Torr eingedampft und der Rückstand im Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde weiter erhitzt. Dann wurde mit Wasser und Äther geschüttelt. Die wäßrige Schicht wurde abgetrennt und damit in derselben Weise wie vorher verfahren. Die Ätherlösungen wurden mit verd. HCl und hierauf mit Wasser gut geschüttelt, mit NaCl getrocknet und abgedampft. Bei der Destillation bei 0,01 Torr und 200 bis 210° Luftbadtemperatur gingen 1,54 g N-freier, ungesättigter Verbindung über (XV).

$C_{29}H_{42}O_4$ Ber. C 76,61, H 9,31, OCH_3 27,31.

Gef. C 76,68, H 9,34, OCH_3 27,02.

Mikrohydrierung nach Burger und Bretschneider:

25,3 mg Subst. 5 ccm Eisessig, 10 mg Pd.

Für eine Doppelbindung: Ber. 1247 mm³ (0° , 760 mm).

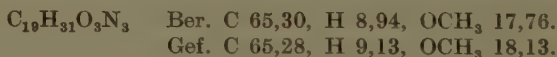
Verbr. 1412 mm³ (0° 760 mm).

Ozonspaltung der ungesättigten Verbindung XV: 1,45 g der Verbindung XV wurden in 7 ccm Chloräthyl gelöst. Durch diese Lösung wurde bei

einer Strömungsgeschwindigkeit von 120 ccm pro Minute 20 Minuten ein Sauerstoffstrom geleitet, der 4,5% Ozon enthielt. Das Chloräthyl wurde hierauf bei 18° im Vakuum vertrieben und das zurückbleibende Ozonid durch Kochen mit Wasser zersetzt. Die Spaltprodukte wurden mit Äther aufgenommen und dieser zuerst mit Sodalösung und dann mit verd. KOH ausgeschüttelt. Der Äther wurde mit NaCl getrocknet und abgedampft. Das zurückbleibende Öl wurde bei 0,01 Torr destilliert und zuerst die Fraktion bis 170° abgetrennt. Bei nochmaliger Destillation ließen sich aus diesem Anteil zwei Fraktionen gewinnen, und zwar die erste bis 110° Luftbadtemperatur und die zweite von 110 bis 140°. Der bis 110° Luftbadtemperatur übergehende Anteil (0,24 g) gab ein bei 201 bis 202° schmelzendes Semicarbazon. Im Gemisch mit dem Semicarbazon des synthetischen 2-Äthyl-4,5-dimethoxybenzaldehyds (Schmp. 202°) zeigte dieses Semicarbazon der Abbaup Verbindung keine Schmelzpunktsdepression.



Die Fraktion von 110 bis 140°, ebenfalls eine ölige Verbindung (0,531 g), wurde nochmals destilliert und nun der zwischen 120 und 140° übergehende Teil abgetrennt (0,34 g). Die Verbindung gab ein bei 154 bis 156° schmelzendes Semicarbazon, welches nach zweimaligem Umlösen aus verd. Methanol Schmp. 156 bis 158° hatte. Diese Verbindung gab mit dem Semicarbazon vom Schmp. 156 bis 158°, dessen Gewinnung vor einiger Zeit durch Ozonspaltung der zweifach ungesättigten N-freien Verbindung und nachheriges Hydrieren des entstandenen ungesättigten Aldehyds beschrieben wurde, im Gemisch keine Schmelzpunktsdepression.



Die Sodalösung wurde angesäuert und hierauf ausgeäthert. So wurden 0,02 g einer bei 144° schmelzenden Säure erhalten, die mit synthetischer 2-Äthyl-4,5-dimethoxy-benzoessäure im Gemisch keine Schmelzpunktsdepression gab.

Die Laugeausschüttelung wurde ebenfalls angesäuert und das sich ausscheidende Phenol in Äther aufgenommen. Nach Vertreiben des mit NaCl getrockneten Äthers hinterblieben 0,055 g eines Öls, welches in der üblichen Weise in das Benzoat übergeführt wurde. Dieses hatte Schmp. 88 bis 90° und erwies sich durch die gelungene Mischprobe mit dem Benzoat des synthetischen 2-Äthyl-4,5-dimethoxy-phenols vom selben Schmelzpunkt als identisch.

Studien über den Hofmannschen Abbau quartärer Ammoniumverbindungen.

Von
M. Pailer und L. Bilek.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Juli 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

Der eine von uns beiden konnte vor einiger Zeit gemeinsam mit *E. Späth*¹ einen *Hofmannschen* Abbau des Emetins, dem vorläufig noch die sehr unvollständige Formel I zukommt, beschreiben. Dabei verlief die erste Abbaustufe normal, und es traten nach der Spaltung der quartären Base zwei Doppelbindungen auf, die katalytisch hydriert wurden. Bei der folgenden Darstellung des Jodmethylats durch Kochen der Base mit CH_3J in Methanol wurde nun die sehr interessante Beobachtung gemacht, daß ein Stickstoff in Form von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HJ}$ unter Ausbildung einer Doppelbindung abgespalten wurde. Diese Erscheinung stellt einen Sonderfall eines *Hofmannschen* Abbaues dar, der bisher unseres Wissens nicht beschrieben wurde. Ähnliche Spaltungsreaktionen wurden bei einigen quartären Ammoniumsalzen² bei Anwendung von höheren Temperaturen beobachtet. Bei asymmetrischen quartären Ammoniumsalzen (z. B. Methyl-allyl-phenyl-benzyl-ammoniumhalogeniden) stellte *E. Wedekind*³ beim Kochen der wäßrigen Lösung eine Abspaltung des kohlenstoffreichsten Restes (Benzyl) gebunden an das Halogen fest; gleichzeitig trat tertiäres Amin in Erscheinung. Die Leichtigkeit der Abspaltung nimmt vom Chlorid zum Jodid ab.

Wir haben nun die am Emetin beobachtete Reaktion an zwei bekannten Tetrahydroisochinolinderivaten, die synthetisch leicht darstellbar waren, untersucht, um festzustellen, ob die Stickstoffabspaltung unter derartig milden Bedingungen nur einer besonderen Konstitution des

¹ *E. Späth* † und *M. Pailer*, Mh. Chem. 78, 348 (1948).

² *Houben*, Bd. IV, S. 651—653, 448—450. (1941).

³ Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 767 (1902); 32, 3563 (1899).

Emetins zuzuschreiben ist, oder ob sie für Isochinolinderivate allgemeineren Charakter besitzt. Wir verwendeten 1,1'-Hexamethylen-bis-[6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin] (III), eine Verbindung, welche ähnlich wie das Emetin zwei Tetrahydroisochinolinringe enthält und 1-n-Pentadecyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin (VII), also eine Verbindung mit nur einem Tetrahydroisochinolinring. Beide Basen ließen sich nach den Angaben von G. Hahn und H. F. Gudjons⁴ darstellen.

A. Aus III wurde in methanolischer Lösung durch Zusatz von CH_3J und der für zwei N-Atome berechneten Menge CH_3ONa das Jodmethylat IV vom Schmp. 221° dargestellt; dieses wurde in wäßrig-methanolischer Lösung mit Ag_2O in der üblichen Weise behandelt und die so erhaltene quartäre Base durch Erhitzen auf 100° gespalten. Die Dimethinbase ließ sich gut mit Pd als Katalysator hydrieren, wobei etwas mehr als die für zwei Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen wurde. Bei zwölfstündigem Erhitzen dieser hydrierten Base V mit CH_3J und Methanol im Einschlußrohr auf 95 bis 100° trat fast vollkommene Abspaltung der beiden N-Atome ein, und es wurde schließlich die N-freie Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_4$ (VI) vom Schmp. 82° gewonnen. Die beiden durch die Stickstoffabspaltung entstandenen Doppelbindungen ließen sich durch Mikrohydrierung eindeutig nachweisen.

Der Stickstoff war, wie bei der eingangs erwähnten Untersuchung des Emetins, in Form des Trimethylamin-jodhydrats abgespalten worden. Durch die Darstellung des bei 216° schmelzenden Pikrats, der durch NaOH in Freiheit gesetzten und durch Wasserdampf übergetriebenen Base, konnte dies bewiesen werden.

Bei einem unter vollkommen gleichen Bedingungen durchgeführten Versuch, die beiden N-Atome durch bloßes Erhitzen mit Methanol ohne Zusatz von CH_3J abzuspalten, wurde die unveränderte Base V zurückgewonnen, so daß erwiesen scheint, daß erst nach der Bildung des Jodmethylats die Spaltung erfolgt.

B. Von VII wurde in vollkommen gleicher Weise, wie unter A beschrieben, die Verbindung VIII dargestellt und diese ohne weitere, besondere Reinigung zum Abbau verwendet. Es wurde die Methinbase dargestellt, die Doppelbindung mit Pd als Katalysator hydriert und die gesättigte Base IX mit CH_3J in methanolischer Lösung, wie vorher bereits beschrieben, behandelt. Auch hier trat vollkommene Abspaltung des Stickstoffs ein. Das gebildete Trimethylamin-jodhydrat wurde isoliert und durch den Schmelzpunkt und die Analyse charakterisiert; weiters wurde diese Verbindung in Wasser gelöst, durch Ag_2O die Base in Freiheit gesetzt und als Pikrat gefällt. Die stickstofffreie Verbindung X, welche eine Doppelbindung enthält, hatte aus Methanol umgelöst den Schmp. $46,5^\circ$.

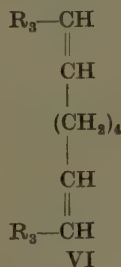
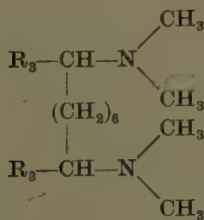
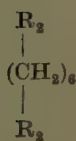
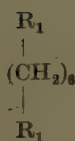
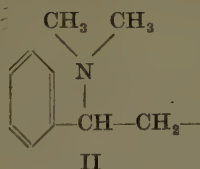
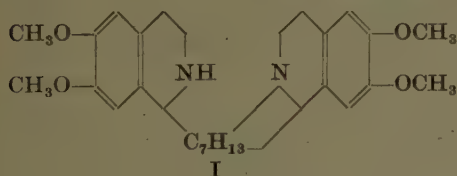
⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2183 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 122; Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2434 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 1367.

Auch in diesem Falle wurde die Base IX mit Methanol ohne Zusatz von CH_3J im Einschlußrohr unter den gleichen Versuchsbedingungen behandelt, aber auch hier wie unter A die unveränderte Base IX zurückgewonnen; die so erhaltene Substanz zeigte bei der Mikrohydrierung, wie zu erwarten war, keine Wasserstoffaufnahme.

Diese Abspaltung des Stickstoffs beim *Hofmannschen* Abbau von Verbindungen der allgemeinen Formel II, schon bei der Darstellung des Jodmethylats und nicht erst beim Erhitzen der quartären Base, ist wahrscheinlich mit der besonders leichten Ausbildung der Doppelbindung in Nachbarschaft zum Benzolkern zu erklären. Weiters ist die Benzylgruppe nach der Allylgruppe aus gemischten quartären Ammoniumverbindungen am leichtesten abspaltbar, eine Erscheinung, der zur Erklärung der von uns beobachteten Stickstoffabspaltung möglicherweise ebenfalls Bedeutung zukommt.

Da die Reaktion allgemeineren Charakter besitzt, erscheint sie, wie aus der Arbeit von *E. Späth* und *M. Pailer*¹ bereits zu ersehen ist, für die Konstitutionsermittlung von stickstoffhaltigen, ähnlich gebauten Verbindungen, aber möglicherweise auch für präparative Zwecke, von Bedeutung.

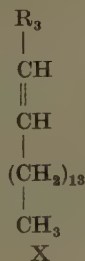
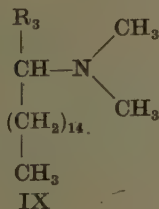
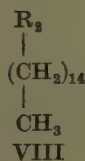
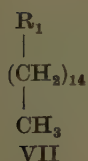
Formelübersicht.

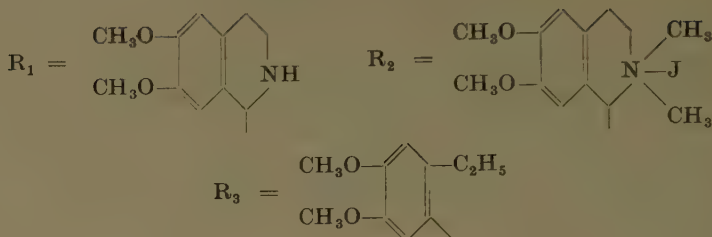


III

IV

V





Experimenteller Teil.

A. Abbau des 1,1'-Hexamethylen-bis-[6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolins].

Darstellung des 1,1'-Hexamethylen-bis-[N,N-dimethyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinium-jodids] (IV): 1,45 g Tetrahydrobase III wurden in 25 ccm Methanol gelöst und mit 2,25 g CH_3J (150% Überschuß) versetzt, wobei ganz geringe Erwärmung auftrat. Nach dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde 10 Minuten auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt und weitere 3 Stunden stehen gelassen. Nach Verdampfen des überschüssigen CH_3J und eines Teiles Methanols kristallisierte das N-Methyl-isochinolinium-jodid $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{N}_2\text{J}_2$ in kurzen, gelben Nadeln aus. Eine kleine Probe dieser Verbindung wurde aus Methanol umgelöst und zeigte Schmp. 273° (Vak.) unter Zersetzung.



Der Kristallbrei wurde mit 25 ccm Methanol und hierauf mit 3 ccm einer Lösung von 5 g Na in 100 ccm abs. Methanol versetzt. Dabei ging der größte Teil der Fällung in Lösung. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde wieder erkalten gelassen und die klare Lösung mit 2,25 g CH_3J versetzt. Nach ungefähr 1 Stunde begann die Abscheidung von Kristallen, welche nach etwa 3 Stunden beendet war. Nun wurde noch 10 Minuten auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt und noch einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Vertreiben des überschüssigen CH_3J und eines geringen Teiles Methanols trat bei 0° eine fast quantitative Abscheidung des N,N-Dimethyl-isochinolinium-jodids IV von der Zusammensetzung $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4\text{N}_2\text{J}_2$ ein. Die Verbindung wurde aus viel Methanol umgelöst und hatte den Schmp. 221° (Vak.). Die Ausbeute betrug 2,10 g.



Abbau zur Dimethinbase: 1,90 g des Jodmethylats IV wurden in 50 ccm Wasser und 50 ccm Methanol suspendiert, mit Ag_2O , dargestellt aus 2,0 g AgNO_3 , versetzt und 3 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die Silberverbindungen wurden abgesaugt und die klar filtrierte Lösung bei 10 Torr zur Trockne gebracht. Der Abdampfrückstand

wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserstrahlvakuum auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser und Äther behandelt, der Äther abgetrennt und die wäßrige Schicht neuerlich eingedampft. Diese Operation wurde fünfmal wiederholt. Schließlich wurden die vereinigten Ätherauszüge dreimal mit je 50 ccm 10%iger HCl ausgeschüttelt, die salzsaure Lösung mit 10%iger NaOH alkalisch gemacht und die ausgeschiedene Dimethinbase in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit NaCl wurde der Äther abgedampft; dabei hinterblieben 1,20 g eines dicken, gelblichen Öls.

Hydrierung der Dimethinbase zu Verbindung V: 1,20 g der zweifach ungesättigten Dimethinbase wurden mit 0,168 g Pd als Katalysator in 60 ccm 50%iger Essigsäure hydriert. In 5 Stunden waren 107,5 ccm Wasserstoff (0° , 760 Torr), etwas mehr als die für zwei Doppelbindungen berechnete Menge (102,7 ccm Wasserstoff), aufgenommen. Der Katalysator wurde abfiltriert, die hydrierte Base mit 10%iger NaOH ausgefällt und in Äther aufgenommen. Der Äther wurde nach dem Trocknen mit NaCl abgedampft, wobei 1,20 g eines Öls (Verbindung V) zurückblieben. Nach einwöchigem Stehen erstarrte die Base zu weißen Kristalldrüsen. Diese wurden mehrmals aus Äther-Petroläther umgelöst und durch Destillation bei 0,3 Torr und 205 bis 210° (Luftbadtemperatur) gereinigt. Die Verbindung zeigte dann zwischen 65 und 75° eine deutliche Veränderung, schmolz aber erst bei 94° vollkommen klar.

$C_{32}H_{52}O_4N_2$ Ber. C 72,68, H 9,91, N 5,30. Gef. C 72,51, H 10,02, N 5,52.

Stickstoffabspaltung mit CH_3J in Methanol: 0,60 g der hydrierten Base V wurden in 10 ccm Methanol gelöst und im Einschlußrohr unter Zusatz von 1,5 g CH_3J 12 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Das erkaltete Rohr wurde vorsichtig geöffnet, die Lösung mit Methanol in einen Kolben gespült und das überschüssige CH_3J sowie die Hauptmenge des Methanols im Wasserstrahlvakuum vertrieben. Durch gutes Ausschütteln mit Äther wurden die ätherlöslichen Verbindungen vom gebildeten Trimethylamin-jodhydrat abgetrennt.

Die Ätherauszüge wurden zur Abtrennung von eventuell noch vorhandenen basischen Bestandteilen dreimal mit 10%iger HCl ausgeschüttelt, dann mit $Na_2S_2O_3$ -Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen, mit NaCl getrocknet und der Äther abgedampft. Der Abdampfrückstand (0,4 g der Verbindung VI) wurde durch Destillation bei 0,1 Torr und 210 bis 230° (Luftbadtemperatur) und Umlösen aus Methanol gereinigt. Weiße Blättchen vom Schmp. 82° .

$C_{28}H_{38}O_4$ Ber. C 76,67, H 8,73. Gef. C 76,75, H 8,73.

Mikrohydrierung: 3,9 mg Subst., 2,3 mg Pd, 5 ccm Eisessig.

Für zwei Doppelbindungen: Ber. 399 cmm H_2 (0° , 760 Torr).

Gef. 398 cmm H_2 (0° , 760 Torr).

Der in Äther unlösliche Anteil wurde in Wasser aufgenommen, die Lösung mit verd. NaOH versetzt und das Trimethylamin durch Wasserdampf in eine vorgelegte konz. wäßrige Pikrinsäurelösung übergetrieben. Durch mehrmaliges fraktioniertes Umlösen aus Wasser wurde das Trimethylamin-pikrat in feinen, lichtgelben Nadeln erhalten. Schmp. 216° . Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege dargestelltem Trimethylamin-pikrat 216° .

Stickstoffabspaltungsversuch durch Kochen mit Methanol ohne CH_3J : 0,33 g Substanz V wurden in 20 ccm Methanol gelöst und im Einschlußrohr, analog dem Hauptversuch, ohne Zusatz von CH_3J im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 0,30 g basische, unveränderte Ausgangssubstanz V.



B. Abbau des 1-n-Pentadecyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolins.

Darstellung des 1-n-Pentadecyl-N,N-dimethyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolinium-jodids: 2,7 g Tetrahydrobase VII wurden in 25 ccm Methanol gelöst und mit 2,4 g CH_3J versetzt. Nach dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt und hierauf wieder 3 Stunden stehen gelassen.

Nun wurde mit 3,1 ccm einer Lösung von 5 g Na in 100 ccm Methanol versetzt, 10 Minuten unter Rückfluß erwärmt und erkalten gelassen.

Nach neuerlicher Zugabe von 2,4 g CH_3J wurde wieder 3 Stunden bei Raumtemperatur belassen und schließlich $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß erwärmt. Nach einigem Stehen wurde das überschüssige CH_3J und der Hauptteil des Methanols im Vakuum vertrieben und der Rückstand mit Wasser versetzt. Die wäßrige Schicht wurde abgetrennt und der bleibende Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen.

Abbau zur Methinbase: Das N,N-Dimethyl-isochinolinium-jodid VIII wurde in 50 ccm Methanol und 50 ccm Wasser aufgenommen, mit Ag_2O , dargestellt aus 2,28 g AgNO_3 , versetzt und 3 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die von den Silberverbindungen klar filtrierte Lösung wurde im Vakuum von 10 Torr im siedenden Wasserbad eingedampft und noch $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. Nach dem Behandeln mit Wasser und Äther wurde die wäßrige Schicht wieder eingedampft. Dies wurde fünfmal wiederholt und die vereinigten Ätherauszüge aufgearbeitet; sie ergaben 2,02 g eines leicht braun gefärbten Öls.

Hydrierung der Methinbase zu Verbindung IX: 1,84 g der aufgespaltenen Methinbase wurden mit 0,222 g Pd als Katalysator in 80 ccm 50%iger Essigsäure hydriert. Ber. Verbrauch für eine Doppelbindung: 95,69 ccm Wasserstoff (0° , 760 Torr). Gef. Verbrauch: 100 ccm Wasserstoff (0° , 760 Torr).

Der Katalysator wurde abfiltriert, die hydrierte Base IX mit verd. Lauge ausgefällt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit NaCl wurde der Äther abgedampft, wobei 1,85 g eines braun gefärbten Öls (Verbindung IX) hinterblieben. Zur Reinigung wurde bei 0,3 Torr und 185 bis 200° (Luftbadtemperatur) destilliert, wobei die Base als ganz schwach gelb gefärbtes Öl übergang.

$C_{28}H_{51}O_2N$ Ber. C 77,54, H 11,85, N 3,23. Gef. C 77,60, H 11,70, N 3,28.

Abspaltung des Stickstoffs mit CH_3J in Methanol: 1,75 g der hydrierten Substanz IX wurden in 20 ccm Methanol gelöst und mit 2,32 g CH_3J in derselben Weise wie unter A im Einschlußrohr behandelt und aufgearbeitet. Der Ätherauszug hinterließ beim Verdampfen 1,30 g eines bald erstarrenden Öls. Dieses wurde durch Destillation bei 0,4 Torr und 150 bis 175° (Luftbadtemperatur) und durch Umlösen aus Methanol gereinigt. Weiße Nadeln vom Schmp. 46,5° (Verbindung X).

$C_{26}H_{44}O_2$ Ber. C 80,36, H 11,41. Gef. C 80,43, H 11,44.

Mikrohydrierung: 8,2 mg Subst., 1,7 mg Pd, 5 ccm Eisessig.

Für eine Doppelbindung: Ber. 473,7 cmm H_2 (0°, 760 Torr).

Gef. 478,0 cmm H_2 (0°, 760 Torr).

Der nach der Ätherbehandlung verbleibende Kristallbrei wurde aus Wasser umgelöst. Die hierbei erhaltenen Nadeln hatten den für das Trimethylamin-jodhydrat charakteristischen Schmp. von 263 bis 265° (Zersetzung).

$C_3H_{10}NJ$ Ber. J 67,86. Gef. J 67,80.

Die wäßrige Lösung dieser Verbindung wurde mit Ag_2O geschüttelt und aus der von den Silberverbindungen klar filtrierten Lösung die Base als Pikrat gefällt. Nach mehrmaligem fraktioniertem Umlösen aus Wasser lagen Schmp. und Mischschmp. bei 216°.

$C_9H_{12}O_7N_4$ Ber. C 37,50, H 4,20. Gef. C 37,40, H 4,20.

Stickstoffabspaltungsversuch durch Kochen mit Methanol ohne CH_3J : 0,12 g der Substanz IX wurden in 10 ccm Methanol gelöst und im Einschlußrohr, analog dem Versuch mit CH_3J , im Wasserbad erhitzt. Die nach der Aufarbeitung erhaltene Substanz wurde zum Beweis, daß sie unverändert war, mikrohydriert, wobei, wie zu erwarten war, kein Wasserstoff aufgenommen wurde.

Über Phenolalkohole.

IX. Mitteilung. Die Zwischenstoffe bei der Darstellung von Novolaken.

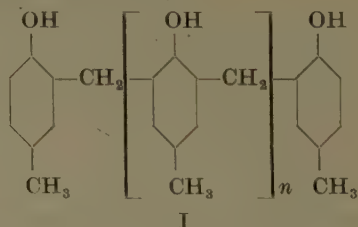
Von

E. Ziegler.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 25. Juli 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

Bei der Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd in Gegenwart von Säuren entstehen harzartige Produkte, die unter dem Namen „Novolake“ technische Verwendung finden. Als Zwischenstoffe treten bei dieser Reaktion Phenolalkohole^{1,2} auf. Wie ich gezeigt habe,³ setzen sich letztere überraschend leicht mit Salzsäure zu Chlormethylphenolen um, die mit Phenolen⁴ unter HCl-Abspaltung glatt zu Produkten vom Typus I zusammentreten, wie sie M. Koebner⁵ durch direkten Umsatz von p-Kresol mit Formaldehyd erhalten hat.



Auf Grund dieser Tatsachen habe ich angenommen,⁴ daß bei der Darstellung von Novolaken intermediär Chlormethylphenole auftreten. Nach

¹ H. v. Euler und S. v. Kisepezi, Z. physik. Chem. **189**, 109 (1941).

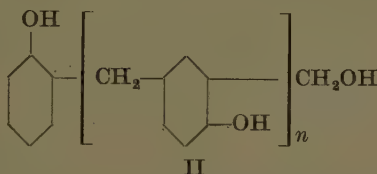
² E. Ziegler und I. Simmler, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1871 (1941).

³ E. Ziegler, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 731 (1944).

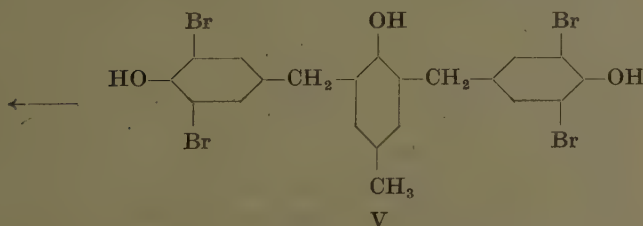
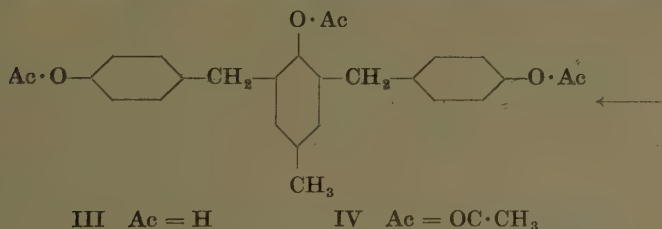
⁴ E. Ziegler, Mh. Chem. **78**, 334 (1948).

⁵ Z. angew. Chem. **46**, 251 (1933).

eigenen Beobachtungen verläuft auch die Bildung des Saliretins⁶ aus Saligenin und HCl über Chlormethylphenole. Nach *K. Freudenberg* und Mitarbeitern⁷ besteht das Saliretin aus Kettenmolekülen vom Typus II, die aus etwa 18 Grundbausteinen aufgebaut sind, wobei die Verknüpfung der Phenolkerne vorwiegend in p-Stellung zum phenolischen Hydroxyl erfolgen soll.



Diese Annahme gewinnt durch folgende Beobachtungen an Wahrscheinlichkeit: Das 2,6-Dimethylphenol reagiert mit 2,6-Dichlormethyl-p-kresol⁴ leichter als das isomere 2,4-Dimethylphenol. Noch aufschlußreicher scheint in diesem Zusammenhange das Ergebnis der Umsetzung der genannten Dichlormethyl-Verbindung mit Phenol. Dabei bildet sich in ausgezeichneter Ausbeute das 2,6-Bis-(4-oxy-benzyl)-p-kresol (III).



Isomere werden, wenn sie überhaupt entstanden sein sollten, nur in sehr geringen Mengen vorliegen, da die Verbindung III leicht schmelzpunktrein erhalten werden kann. Daß hier tatsächlich p-Verknüpfung vorliegt, geht aus der Identität der Substanz III mit der von *K. Auwers* und *E. Rietz*⁸ aus dem 2,6-Bis-(3,5-dibrom-4-oxy-benzyl)-p-kresol (V) durch Reduktion gewonnenen Verbindung hervor.

⁶ *K. Piria*, Liebigs Ann. Chem. **56**, 37 (1845).

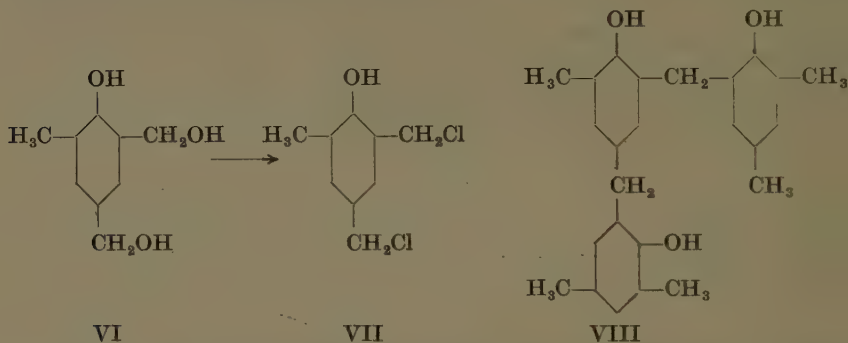
⁷ *K. Freudenberg*, *F. Sohns*, *W. Dürr* und *Chr. Niemann*, Cellulosechemie **12**, 263 (1931).

⁸ *K. Auwers* und *E. Rietz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3302 (1905).

Bei gleichzeitigem Vorhandensein von freien o- und p-Stellen in Phenolen tritt demnach bei dieser Kondensationsreaktion vorwiegend p-Verknüpfung ein und somit scheint das von *K. Freudenberg* und Mitarbeitern⁷ aufgestellte Formelbild II für das Saliretin vollauf berechtigt.

In Ergänzung zur 4. Mitteilung dieser Reihe wurden weitere Chlor-methylphenole bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Phenolen untersucht. Als Modellsubstanzen sind das 2,4-Dichlormethyl o-kresol (VII) und das 2,3,5,6-Tetrachlormethyl-hydrochinon (X) zu Synthesen von Mehrkern-phenolprodukten herangezogen worden.

Das 2,4-Dichlormethyl-o-kresol⁹ (VII), welches auch beim Behandeln des 2,4-Dioxymethyl-o-kresols (VI) mit 12 n-Salzsäure gebildet wird, setzt sich mit 2,4-Dimethyl phenol zum 2,4-Bis-(2-oxyl-3,5-dimethylbenzyl)-o-kresol (VIII) am.



Eine analoge Reaktionsfähigkeit besitzt das 2,3,5,6-Tetrachlormethyl-hydrochinon¹⁰ (X). *H. v. Euler* und Mitarbeiter¹⁰ haben die Verbindung durch Einleiten von HCl-Gas in eine Suspension von Tetraalkohol IX in Eisessig unter Wasserkühlung gewonnen. Die Ausbeuten an Tetrachlorid X steigen jedoch auf etwa das Doppelte (80%), wenn diese Operation bei -15° durchgeführt wird.

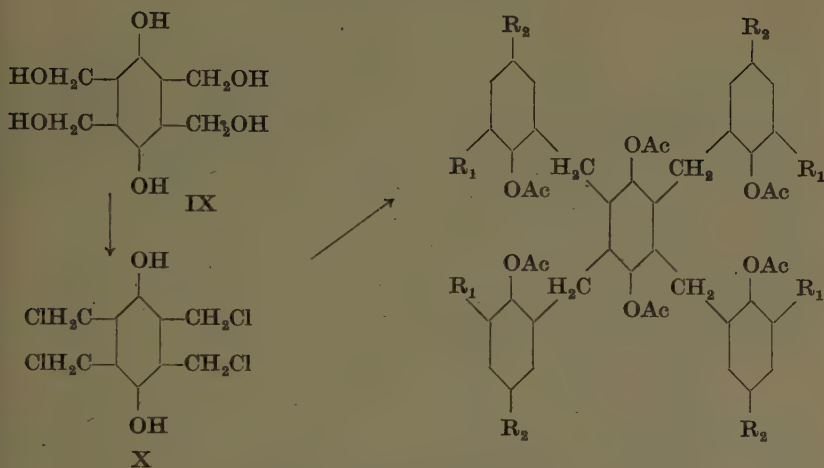
Das 2,3,5,6-Tetrachlormethyl-hydrochinon¹⁰ (X) wurde mit m-Xylenol, p-Kresol bzw. mit p-Chlorphenol zur Umsetzung gebracht. Die Rohausbeute an Verbindungen XI, XIII und XV betrug etwa 90%.

Die Fünfkernverbindungen XI und XIII haben bereits *H. v. Euler* und Mitarbeiter¹¹ nach der Methode von *M. Koebner*⁵ aus dem Tetraalkohol IX mit m-Xylenol bzw. p-Kresol in Gegenwart von Salzsäure synthetisiert. Nach dem oben Gesagten muß auch bei dieser Reaktion

⁹ I. G. Farbenindustrie Akt. Ges. Chem. Zbl. 1932 I, 2997.

¹⁰ *H. v. Euler, E. Adler, H. Hasselquist* und *M. Lundin*, Ark. Kem. Mineral. Geol. 18 A, Nr. 7 (1944).

¹¹ *H. v. Euler, E. Adler, S. v. Kispeszy* und *A. M. Fagerlund*, Ark. Kem. Mineral. Geol. 14 A, Nr. 10 (1940).



- XI $\text{Ac} = \text{H}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3.$
 XII $\text{Ac} = \text{OC} \cdot \text{CH}_3, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3.$
 XIII $\text{Ac} = \text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{CH}_3.$
 XIV $\text{Ac} = \text{OC} \cdot \text{CH}_3, \text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{CH}_3.$
 XV $\text{Ac} = \text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{Cl}.$

primär das 2,3,5,6-Tetrachlormethyl-hydrochinon (X) gebildet werden. Dies ist auch der Fall, denn bei Abwesenheit von Phenolen bildet sich aus dem Tetraalkohol IX mit 12 n-HCl bei 20° das Tetrachlorid X in einer Ausbeute von zirka 50%.

Man kann bei der Bildung von Novolaken aus Phenolen, Formaldehyd und HCl im wesentlichen folgenden Reaktionsablauf als sehr wahrscheinlich annehmen: Primär treten Phenolalkohole auf, die sich sofort mit HCl zu Chlormethylphenolen umsetzen und sekundär erfolgt dann eine Verknüpfung zwischen Chlormethylphenol und Phenol unter Abspaltung von HCl. Im Prinzip wäre es möglich, daß überhaupt nur Chlormethylphenole als Zwischenprodukte auftreten und Phenolalkohole, die nach Angaben von *H. v. Euler* und Mitarbeiter¹ nachweisbar sind, könnten sekundär durch Hydrolyse aus diesen gebildet worden sein.

Neben der Ausbildung von durch $-\text{CH}_2-$ Brücken verknüpften Verbindungen vom Typus I ist auch die Entstehung von Benzo-1,3-dioxan-Abkömmlingen^{2,12,13} zu erwarten. Diese Art der Kondensation ist an einer Reihe von Modellsubstanzen beobachtet worden und tritt dann besonders leicht ein, wenn im Ausgangsphenol negativierende Substituenten (Cl, Br, NO_2) vorliegen.

¹² *W. Borsche* und *A. D. Berkhout*, *Liebigs Ann. Chem.* **330**, 82 (1904).

¹³ *E. Ziegler*, *H. Meralla* und *I. Simmler*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **76**, 664 (1943).

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet mit Roland Zwirn.)

1. *2,6-Bis-(4-oxy-benzyl)-p-kresol* (III).⁸ 1 g *4-Methyl-2,6-dichlor-methyl-phenol* wurde mit 1,90 g *Phenol* vermengt und kurze Zeit auf 100° erwärmt. Durch Anreiben des Kristallbreies mit Benzol-Gasolin konnte ein fast reines Produkt erhalten werden. Aus verd. Essigsäure farblose Nadeln vom Schmp. 213 bis 214°.

$C_{21}H_{20}O_3$ Ber. C 78,73, H 6,29. Gef. 78,52, H 6,41.

2. *Triacetat* IV.⁸ Durch Acetylierung von III mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln aus Methylalkohol. Schmp. 118°.

$C_{27}H_{26}O_6$ Ber. C 72,63, H 5,87. Gef. C 72,75, H 5,62.

3. *2-Methyl-4,6-dichlormethyl-phenol* (VII).⁹ 1 g *2-Methyl-4,6-dioxy-methyl-phenol* (VI) wurde mit 10 ccm 12 n-HCl übergossen und 12 Stunden stehen gelassen. Das Rohprodukt wurde auf Ton getrocknet und aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 68°.

$C_9H_{10}OCl_2$ Ber. Cl 34,58. Gef. Cl 34,41.

4. *2,4-Bis-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-o-kresol* (VIII). 0,76 g *2-Methyl-4,6-dichlormethyl phenol* (VII) wurden mit 1,80 g *2,4-Dimethyl-phenol* 15 Minuten auf 100° erhitzt und anschließend das Rohprodukt mit Benzol-Gasolin angerieben. Aus verd. Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 158°.

$C_{25}H_{28}O_3$ Ber. C 79,75, H 7,50. Gef. C 79,75, H 7,87.

5. *2,3,5,6-Tetrachlormethyl-hydrochinon*¹⁰ (X). 0,5 g *2,3,5,6-Tetraoxy-methyl-hydrochinon* (IX) wurden durch Übergießen mit 2,5 ccm 12 n-HCl 15 Minuten bei 15° zur Reaktion gebracht, die anfallenden Plättchen rasch abgesaugt und noch feucht mit Chloroform extrahiert. Nach Abdunsten des Chloroforms verblieben 0,4 g Rohprodukt, das mehrmals aus Benzol umkristallisiert wurde. Tauch-Schmp.: 193°.

$C_{10}H_{10}O_2Cl_4$ Ber. Cl 46,65. Gef. Cl 46,33.

6. *2,3,5,6-Tetra-(2-oxy-3,5-dimethyl-benzyl)-hydrochinon*¹¹ (XI). Eine Mischung von 1 g *2,3,5,6-Tetrachlormethyl-hydrochinon* (X) und 20 g *2,4-Dimethylphenol* wurden 2 Stunden auf 45 bis 50° erwärmt. Nach 24stündigem Stehen erstarrte die Verbindung XI kristallin. Nach Anreiben des Kristallbreies mit Benzin konnten 1,75 g Rohprodukt erhalten werden. Aus Dioxan-Wasser bzw. Pyridin wurden farblose Plättchen, die bei 271,5° schmolzen, gewonnen.

$C_{42}H_{46}O_6$ Ber. C 77,97, H 7,17. Gef. C 77,73, H 7,27.

7. *Hexaacetat* (XII).¹¹ Das Hexaacetat XII ist mit dem von H. v. Euler und Mitarbeitern¹¹ gleichfalls aus XI dargestellten identisch. Schmp. 275 bis 276°.

$C_{54}H_{58}O_{12}$ Ber. C 72,12, H 6,51. Gef. C 72,31, H 6,64.

8. 2,3,5,6-Tetra-(2-oxy-5-methyl-benzyl)-hydrochinon¹¹ (XIII). 1 g Tetrachlormethyl hydrochinon (X) und 20 g *p*-Kresol wurden durch 12 Stunden bei 50° zur Einwirkung gebracht. Nach Verreiben des Kristallbreies verblieben 1,5 g fast reines Rohprodukt. Aus Alkohol-Wasser farblose Plättchen vom Schmp. 266°.

$C_{38}H_{38}O_6$ Ber. C 77,25, H 6,49. Gef. C 76,98, H 6,50.

9. Hexaacetat (XIV).¹¹ Mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bildet sich aus XIII das schon in der Literatur¹¹ beschriebene Hexaacetat XIV. Aus Alkohol-Wasser farblose Plättchen vom Schmp. 222°.

$C_{50}H_{50}O_{12}$ Ber. C 71,22, H 5,98. Gef. C 70,97, H 6,13.

10. 2,3,5,6-Tetra-(2-oxy-5-chlor-benzyl)-hydrochinon (XV). Eine Mischung von 3 g Tetrachlormethyl-hydrochinon (X) und 30 g *p*-Chlorphenol wurden 12 Stunden bei 50° kondensiert. Nach Entfernung des überschüssigen *p*-Chlorphenols durch Verreiben mit Benzin konnten durch Kristallisation aus Pyridin-Wasser Stäbchen (Schmp. 132°, Molekülverbindung) bzw. aus 70%igem Alkohol Plättchen vom Schmp. 273 bis 274° isoliert werden. Die Darstellung eines Hexaacetats gelang nicht, die Substanz zersetzte sich unter Verharzung.

$C_{34}H_{26}O_6Cl_4$ Ber. Cl 21,09. Gef. Cl 20,68.

Zur Theorie der Friedel-Crafts-Reaktion.

Eine elektronentheoretische Abhandlung.

Von

A. Eitel und H. Berbalk, Wien.

(Eingelangt am 10. Juli 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

Die Einwirkung von Säurehalogeniden und Halogenalkylen auf Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid — bekannt unter dem Namen *Friedel-Crafts-Reaktion* (*F. C.-R.*) — schien lange Zeit auf aromatische Körper beschränkt zu sein. Erst um 1930 erschien eine Reihe von Arbeiten, welche diese Reaktion auch auf aliphatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe ausdehnten. Bei der kritischen Betrachtung der erhaltenen Versuchsergebnisse fällt jedoch auf, daß der Reaktionsmechanismus der *F. C.-R.* in der aromatischen und aliphatischen bzw. hydroaromatischen Chemie nicht völlig identisch sein kann. Dies beobachteten wir insbesondere anlässlich noch nicht abgeschlossener Untersuchungen über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf niedrige aliphatische Kohlenwasserstoffe und Cyclohexan in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid. Es wurden dabei stets neben äquivalenten Mengen Kohlenoxyd *ungesättigte* Reaktionsprodukte erhalten, während bei den vielen Untersuchungen über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid stets Substitutionsprodukte, wie Diketone, Ketosäurechloride, Carbonsäuren, bzw. Ketone entstehen.¹ Verstärkt wurde diese Überzeugung beim Studium zahlreicher von anderen Autoren durchgeführter Arbeiten. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid bzw. Benzoylchlorid auf Cyclohexan entsteht niemals Acetyl- bzw. Benzoylcyclohexan, sondern je nach den Reaktionsbedingungen bilden sich ringverengte gesättigte oder ungesättigte Produkte neben einer Anzahl von Nebenprodukten in wechselnder Ausbeute. Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäure auf Cyclohexan entsteht nicht der Hexahydro-

¹ *Beilstein*, Handbuch d. org. Chem., 4. Aufl., 2. Bd., 1. Erg., S. 235.

benzaldehyd, sondern 1-Methyl-cyclohexanon-2. Es wurden eine Reihe von Theorien aufgestellt, um diese Reaktionsverläufe zu erklären, später wurde sodann der Versuch unternommen, diese Vorstellungen auch auf die *F. C.-R.* in der aromatischen Chemie auszudehnen. Es erscheint uns jedoch falsch, eine Reaktion, welche in der aromatischen Reihe glatt und einfach verläuft, auf Grund komplizierter Vorgänge in der hydroaromatischen Reihe erklären zu wollen, um so mehr als die Elektronentheorie die *F. C.-R.* als eine typisch kationoide Substitutionsreaktion leicht und plausibel erklärt.

Es soll an dieser Stelle eine allgemeingültige Theorie der *F. C.-R.* entwickelt werden, welche auf den modernen Anschauungen der Elektronentheorie fußt, obige Erkenntnisse erweitert, sowie eine Anzahl von Beobachtungen erklärt, welche nach den bisherigen Theorien unaufgeklärt blieben.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid bzw. Benzoylchlorid auf Cyclohexan in Gegenwart von völlig wasserfreiem Aluminiumchlorid isolierte *C. D. Nenitzescu*² 1-Methyl-2-acetylcyclopentan bzw. 1-Methyl-2-benzoylcyclopentan, neben geringen Mengen an ungesättigten Ketonen, welche letztere aber zu Hauptprodukten werden konnten, wenn das Aluminiumchlorid mit steigenden Mengen Wasser versetzt worden war oder Stoffe, wie Aceton oder Phosphoroxychlorid, zugesetzt wurden, welche letztere der Autor als Katalysatorgifte bezeichnete. Bei all diesen Reaktionen konnten ferner kondensierte Kohlenwasserstoffe, wie Di-(methylocyclopentyl) isoliert werden, ferner konnte die Bildung von dem dem Säurechlorid entsprechenden Aldehyd beobachtet werden, welcher letzterer insbesondere in Gegenwart von Phosphoroxychlorid vermehrt in Erscheinung trat. Schließlich wurde entdeckt, daß etwas wasserhaltiges Aluminiumchlorid die Fähigkeit hat, Cyclohexan bis zu einem Gleichgewicht von 22,8% in Methylocyclopentan umzulagern, welches Gleichgewicht auch vom Methylocyclopentan her erreichbar ist, während völlig wasserfreies Aluminiumchlorid diese Fähigkeit nicht besitzt. Sehr bedeutungsvoll ist auch, daß bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Cyclohexan in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid keine Ringverengung eintritt, sondern daß sich das gesättigte Keton Acetylcyclohexan und nicht Acetylcyclohexen bildet.

*N. D. Zelinsky*³ untersuchte ebenfalls die Einwirkung von Acetylchlorid auf Cyclohexan in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid bei verschiedenen Reaktionsbedingungen und erhielt das von *C. D. Nenitzescu* beschriebene 1-Methyl-2-acetylcyclopentan nur bei Reaktions-

² Liebigs Ann. Chem. **491**, 189, 210 (1931); **510**, 269 (1934); Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 807, 1449 (1932); **66**, 969, 1097, 1100 (1933); **68**, 1584 (1935); **70**, 277 (1937); **71**, 2063 (1938).

³ Zusammenfassung in Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1249 (1932).

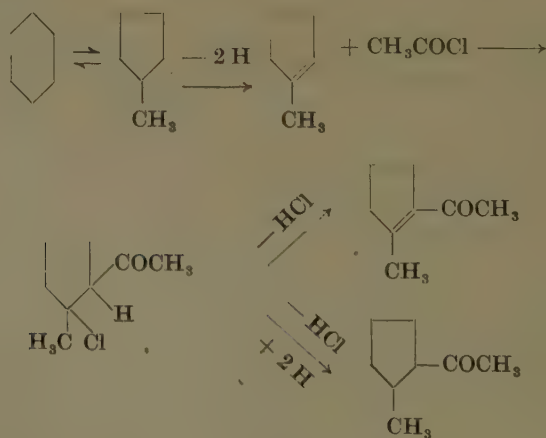
temperaturen über 70° , ansonsten gewann er wechselnde Mengen an ungesättigten Produkten, 85,1% bei Einwirkung von Cyclohexan auf die Anlagerungsverbindung aus Aluminiumchlorid und Acetylchlorid, 62,4% bei Verwendung von eisenhaltigem Aluminiumchlorid, 53,7% bei Reaktionstemperaturen unter 35° und 8,7% bei Anwendung von überschüssigem Aluminiumchlorid; stets war noch die Bildung von Acetaldehyd beobachtet worden.

Auch *F. Unger*⁴ erhielt bei derselben Reaktion neben 1-Methyl-2-acetylcyclopentan eine Reihe ungesättigter Produkte.

*H. Hopff*⁵ ließ Kohlenoxyd und Salzsäuregas auf Cyclohexan und wasserfreies Aluminiumchlorid einwirken und erhielt nicht den erwarteten Hexahydrobenzaldehyd, sondern 1-Methyl-cyclohexanon-2.

Obige Reaktionsabläufe wurden durch drei verschiedene Theorien zu erklären versucht. *C. D. Nenitzescu*² faßte die *F. C. R.* als einen Hydrierungs-Dehydrierungsvorgang auf und stellte folgende Schemen auf:

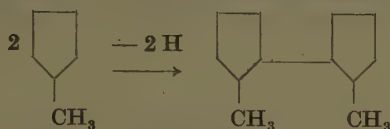
Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Cyclohexan in Gegenwart von Aluminiumchlorid nimmt er als erste Stufe ein Gleichgewicht zwischen Cyclohexan und Methylcyclopentan an, welche letzteres sodann durch die dehydrierende Wirkung des Aluminiumchlorids 2 H-Atome (anscheinend atomar) abgibt, wodurch ein Methylcyclopenten entsteht, dieses soll jetzt Acetylchlorid anlagern, daraus soll je nach Verwendung von wasserfreiem oder vergiftetem Aluminiumchlorid Chlorwasserstoff austreten und 2 H-Atome wieder eintreten oder aber nur Chlorwasserstoff austreten unter Bildung eines gesättigten bzw. ungesättigten Methylacetyl-cyclopentans:



⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 469 (1932).

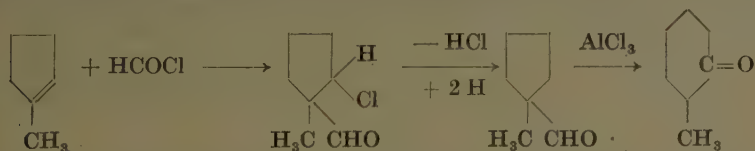
⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2739 (1931); **65**, 482 (1932). — *H. Hopff* und *C. D. Nenitzescu*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2244 (1936).

Die Bildung des Di-(methyl-cyclopentyl)s führt er ebenfalls auf die dehydrierende Wirkung des Aluminiumchlorids zurück:

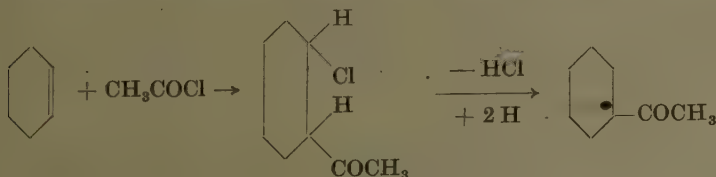


Der hierbei entstehende Wasserstoff soll Acetylchlorid zum Acetaldehyd reduzieren. Durch dieses Schema kann aber weder die Ringverengung, noch die Ursache der verschiedentlichen Wirkung von wasserfreiem und vergiftetem Aluminiumchlorid erklärt werden, ferner bleibt unklar, ob der Wasserstoff atomar austritt, als solcher verbleibt oder sich molekular wieder an das ungesättigte Keton anlagert. Auch muß die Berechtigung der Annahme eines Gleichgewichts zwischen Cyclohexan und Methylcyclopentan bezweifelt werden, da sich dieses bei Anwesenheit von völlig wasserfreiem Aluminiumchlorid, welches allein die Entstehung gesättigter Produkte gewährleistet, gar nicht einstellt.

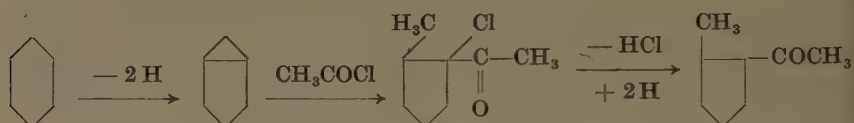
Die Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäure auf Cyclohexan wird ähnlich zu erklären versucht. Das hypothetische Formylchlorid soll sich an das Methylcyclopenten anlagern, daraus Chlorwasserstoff austreten und Wasserstoff wieder eintreten, der entstandene Aldehyd sich durch Aluminiumchlorid in das Methylcyclohexanon umlagern, welches letztere Umsetzung sich durch einen Versuch beweisen läßt. Dennoch haften diesem Erklärungsversuch dieselben Mängel an wie oben.



Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Cyclohexen in Cyclohexanlösung bei Anwesenheit von wasserfreiem Aluminiumchlorid entsteht Acetylcyclohexan neben äquivalenten Mengen Di-(methylcyclopentyl). Der Autor erklärt dies in der Weise, daß sich das Acetylchlorid an die Doppelbindung anlagert, sodann soll Chlorwasserstoff austreten und Wasserstoff eintreten, welcher aus der Bildung des Di-(methylcyclopentyl)s stammt. Auch die Erklärung dieser Reaktion läßt sich elektronentheoretisch viel schärfer fassen, wie später gezeigt wird.

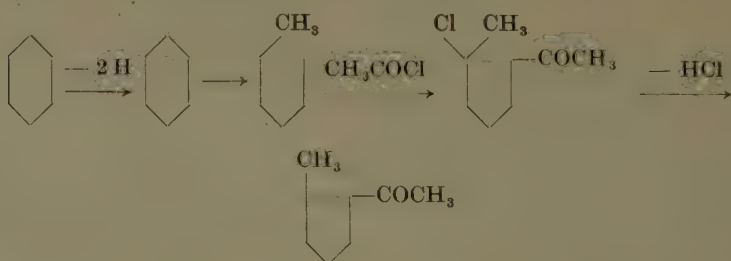


*N. D. Zelinsky*³ ging bei dem Versuch der Erklärung der *F. C.-R.* des Cyclohexans von der Annahme aus, daß dieses in zwei isomeren Formen vorliegen solle, wozu er auf Grund von Schmelzpunktsdepressionen der Semicarbazone des Methyl-acetyl-cyclopentans geführt wurde. In der „cis-Form“, welche bei höheren Temperaturen vorliegen soll, liegen zwei metaständige Wasserstoffatome in einer Ebene und sollen daher leicht abspaltbar sein, wodurch sich ein bicyclisches System bildet, in dem die Spannung des Dreieringes so groß wird, daß er auseinanderbricht. An die auftretenden freien Bindungen soll sich das Säurechlorid anlagern, woraus sich durch Hydrierung unter Chlorwasserstoffaustritt das Methyl-acetyl-cyclopentan bildet.



In der „trans-Form“, welche bei niedrigen Temperaturen bestehen soll, liegen zwei orthoständige Wasserstoffatome in einer Ebene, durch deren Abspaltung sich ein Cyclohexen bildet, an welches sich das Säurechlorid anlagert, woraus durch Hydrierung unter Chlorwasserstoffaustritt ein Acetylcyclohexan entstehen soll.

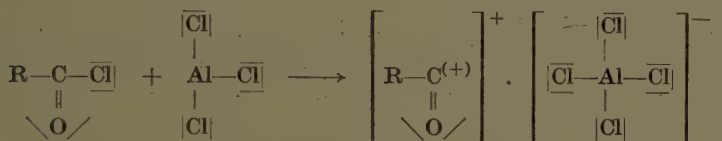
*F. Unger*⁴ führt die obigen Schmelzpunktsdepressionen auf eine instabile Form zurück, weist, übereinstimmend mit *C. D. Nenitzescu*,² nach, daß sich Cyclohexanderivate niemals bilden, nimmt zur Erklärung ebenfalls ein bicyclisches System an, welches teils wie oben mit dem Acetylchlorid reagiert, teils ein Methylcyclopenten bildet, auf welches das Säurechlorid einwirkt, wodurch sich sowohl gesättigte als auch ungesättigte Cyclopentanderivate bilden.



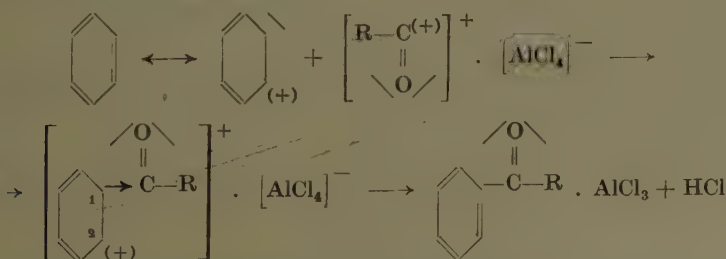
Bei diesen beiden Theorien ist wohl die Bildung des Fünfringsystems zu erklären versucht, es bleibt aber weiterhin die Wirkung der Katalysatoren-gifte als auch das Austreten und Wiedereintreten des Wasserstoffs ungeklärt. •

Im Gegensatz zu obigen drei aus der klassischen organischen Chemie abgeleiteten Theorien ergibt sich auf Grund elektronentheoretischer Vor-

stellungen für die *F. C.*-R. folgendes Bild: Zunächst ist sie als eine typisch kationoide Substitutionsreaktion aufzufassen.⁶ Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid nimmt man an, daß in erster Stufe aus dem Säurechlorid ein Chloranion abwandert und sich in die Elektronenlücke des Aluminiumchlorids einschiebt.



Dabei entsteht ein positives Acylium und ein negatives AlCl_4 -Ion, welche außer durch elektrostatische Kräfte durch überschüssige *van der Waalsche* Kräfte aneinander in Form einer Molekülverbindung haften. Als reaktionsfreudigste Form des Benzols nimmt man die orthochinoide mesomere Form an, welche sowohl eine Elektronenlücke als auch ein einsames Elektronenpaar besitzt. An das einsame Elektronenpaar dieser mesomeren Form lagert sich das Acylium an, welches andererseits in Form einer Molekülverbindung weiter an das AlCl_4 -Ion gebunden bleibt. Dieser Komplex gibt infolge des induktiven A-Effektes der Carbonylgruppe ein Proton am Kohlenstoff 1 ab, welches mit einem Chloranion unter Bildung von Chlorwasserstoff entweicht. Das dabei entstandene einsame Elektronenpaar am Kohlenstoff 1 gleicht sich mit der Elektronenlücke am Kohlenstoff 2 zu einer Doppelbindung aus. Das Aluminiumchlorid bleibt in Form einer Molekülverbindung am entstandenen Keton haften und zerfällt erst bei Wasserzutritt.



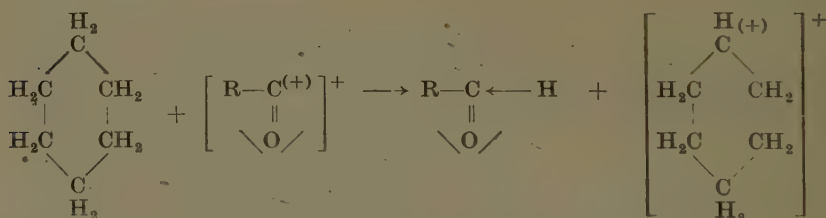
Schon diese Annahme zeigt, daß bei Hydroaromaten, bei denen also die mesomere orthochinoide Form infolge Fehlens der Doppelbindung nicht auftreten kann, die Reaktion *anders verlaufen muß*, womit jedenfalls die Bildung von ringverengten und ungesättigten Substanzen zusammenhängt.

⁶ B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie. F. Enke, 1938. — E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie. Berlin: J. Springer, 1940.

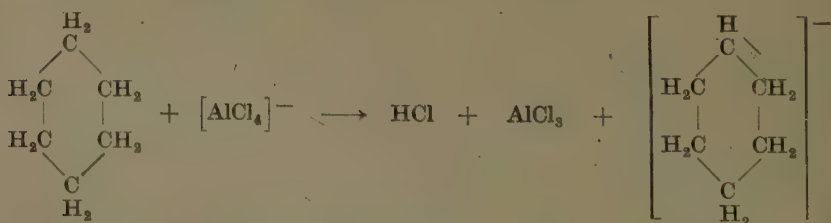
Es soll hier gezeigt werden, wie die Reaktion bei Hydroaromaten auf Grund elektronentheoretischer Vorstellungen angenommen werden kann, wobei das Bestreben vorherrschend war, eine Theorie der *F. C.-R.* zu schaffen, welche nicht nur die experimentellen Befunde erklärt, sondern auch ein einheitliches Bild über die verschiedenen Abläufe dieser Reaktion in der aromatischen und hydroaromatischen Reihe verschafft.

Auch in der hydroaromatischen Reihe wird in erster Stufe das Säurechlorid auf das Aluminiumchlorid unter Bildung der vorhin erwähnten Ionen einwirken. Diese beiden Ionen werden sodann nach zwei Richtungen mit dem Cyclohexan reagieren:

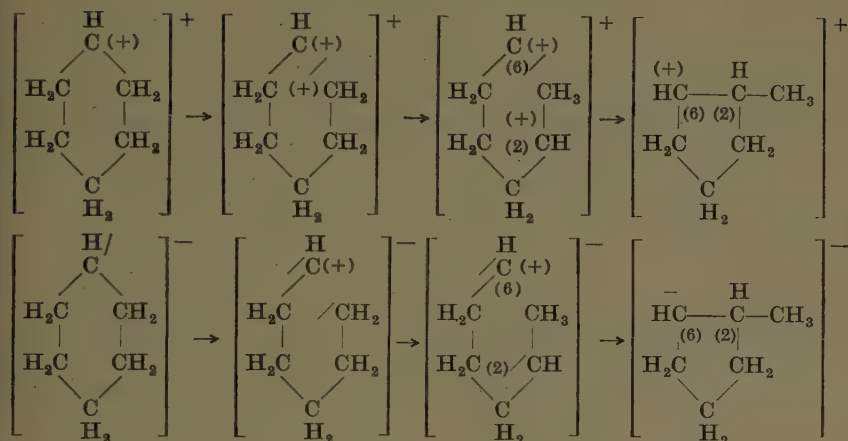
1. Aus dem Cyclohexan tritt ein Wasserstoff als Anion aus, lagert sich an die Elektronenlücke des Acylions und bildet mit diesem den entsprechenden Aldehyd. Es verbleibt ein positives Cyclohexylium mit einer Elektronenlücke.



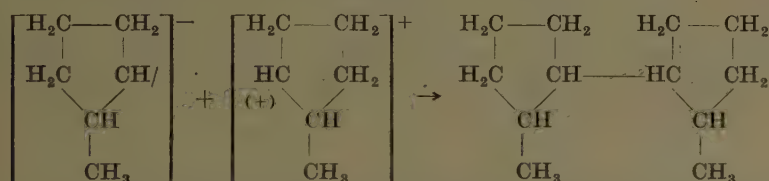
2. Andererseits reagiert das Cyclohexan mit dem AlCl_4 -Ion unter Austritt eines Protons, welches mit einem Chloranion Chlorwasserstoff bildet; es verbleibt ein negatives Cyclohexylium mit einem einsamen Elektronenpaar.



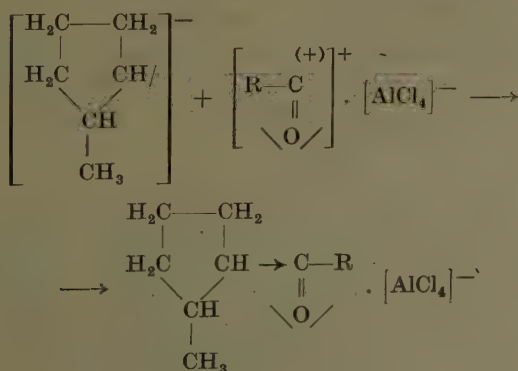
Diese beiden Cyclohexyliumionen werden eine Tendenz zur Ringsprengung aufweisen, denn die C—C-Bindung wird durch das Vorhandensein einer benachbarten Elektronenlücke einerseits und des einsamen Elektronenpaares andererseits desintegriert, so daß sich im Grenzfall Methylcyclopentylumionen bilden, wobei sich ein Wasserstoff in einem Falle als Kation, im anderen Falle als Anion an die freie CH_2 -Gruppe anlagert und schließlich eine Bindung zwischen den Kohlenstoffen 2 und 6 entsteht.



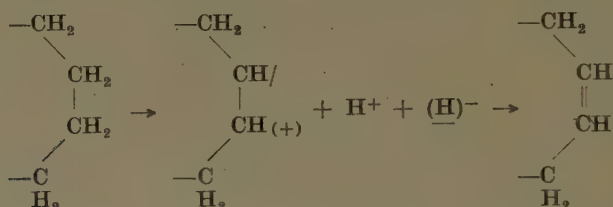
Diese beiden Methycyclopentylionen können sich nun leicht zu Di(-methycyclopentyl) zusammenlagern.



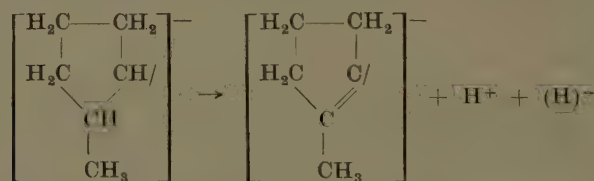
In der Hauptreaktion wird aber das *negative* Methycyclopentylion mit dem Acylium unter Bildung des Ketons reagieren, das dadurch freierwerdende AlCl_4 -Ion wird mit einem weiteren Cyclohexan nach dem vorhin unter 2 angegebenen Schema weiterreagieren, wodurch Chlorwasserstoff frei wird und sich ein weiteres *negatives* Cyclohexylium bildet, welches sich zu einem negativen Methycyclopentylion umlagert, welches mit einem Acylium wieder weiterreagiert. Gleichzeitig wird dadurch die Bildung von Aldehyd und Di(-methycyclopentyl) zur Nebenreaktion.



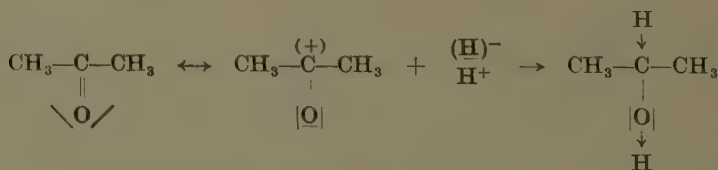
Durch die Annahme obiger Reaktionsfolgen ist sowohl das Entstehen der ringverengten gesättigten Ketone als auch des Aldehyds und des Di(-methyleyclopentyl)s erklärt. Aber auch für die Wirkung der sogenannten Katalysatorengefte, bei deren Anwendung ungesättigte Ketone entstehen, ist bereits ein Weg vorgezeichnet. Die Bildung ungesättigter Körper aus gesättigten wird elektronentheoretisch durch den gleichzeitigen Austritt von kationoidem und anionoidem Wasserstoff aus dem Molekül erklärt.



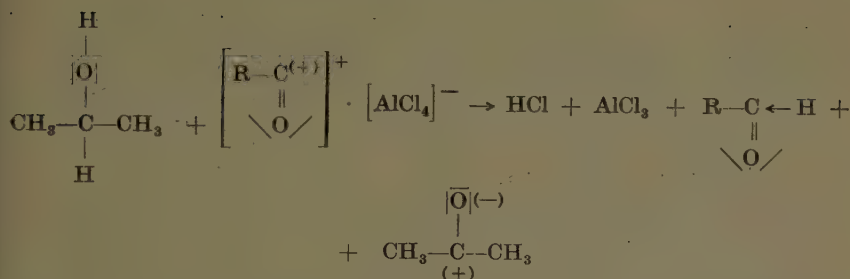
Man kann also annehmen, daß entweder die ungesättigten Ketone aus den fertig gebildeten gesättigten Ketonen entstehen oder, was viel wahrscheinlicher ist, daß die Methyleyclopentylionen noch vor Eintritt des Acylrestes Wasserstoff nach obigem Schema verlieren, z. B.:



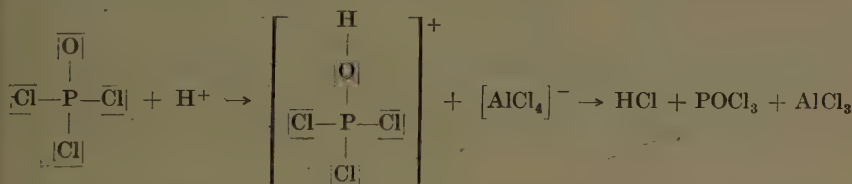
Damit aber obige Reaktion vor sich geht, müssen sowohl für den kationoiden als auch den anionoiden Wasserstoff Acceptoren vorhanden sein. Im Falle des Acetons, welches in seiner mesomeren polaren Form vorliegen kann, ist ein solcher Acceptor sowohl für kationoiden als auch für anionoiden Wasserstoff gegeben.



Der Wasserstoff kann entweder unter Bildung von Isopropylalkohol am Aceton verbleiben oder mit dem Acceptor für kationoiden Wasserstoff, dem AlCl_4 -Ion, bzw. mit dem Acceptor für anionoiden Wasserstoff, dem Acylion weiterreagieren, wobei Chlorwasserstoff und Aluminiumchlorid, bzw. Aldehyd entsteht unter Rückbildung des Acetons.



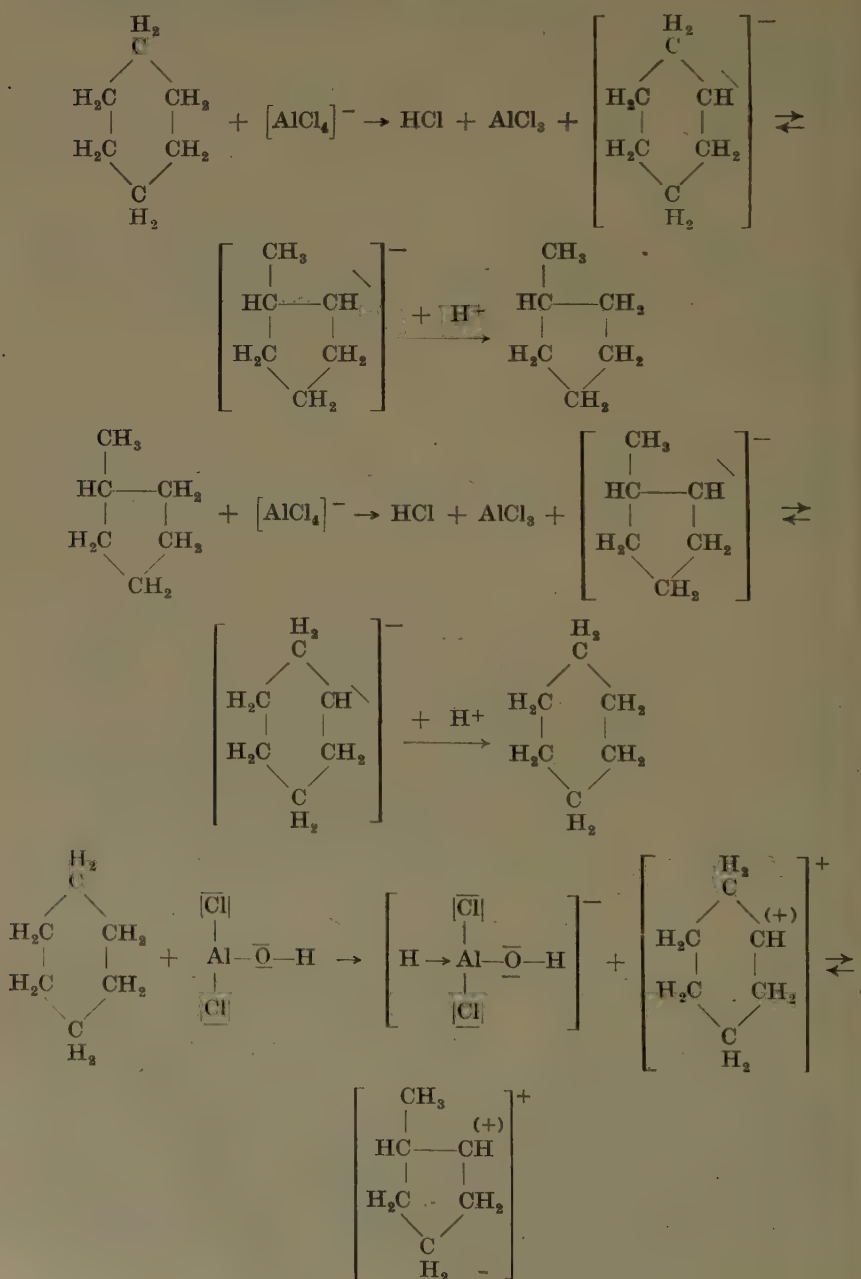
Liegt Phosphoroxychlorid vor, so bildet sich weniger ungesättigtes Keton, dafür mehr Aldehyd. Das Phosphoroxychlorid ist seiner Elektronenformel gemäß ein Acceptor für *kationoiden Wasserstoff*, wodurch AlCl_4 -Ionen unter Bildung von Chlorwasserstoff und Aluminiumchlorid zerstört werden.

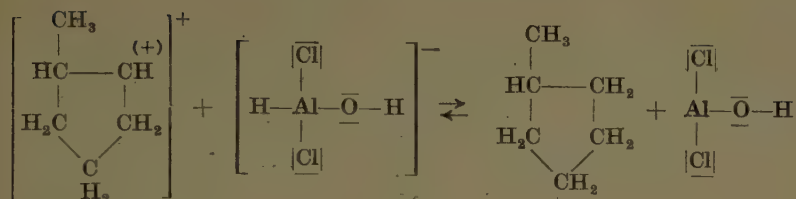


Infolge obiger Umsetzungen wird die Reaktion 2 (S. 154) nicht mehr Hauptreaktion bleiben, sondern auch Reaktion 1 stark in Erscheinung treten, was durch die vermehrte Bildung von Aldehyd bewiesen ist; andererseits wird das Acylion gemeinsam mit dem Phosphoroxychlorid die Bildung von ungesättigten Produkten (Austritt von kationoidem und anionoidem Wasserstoff) ermöglichen. Ist sehr viel Vergiftungsmittel vorhanden, so entsteht bei der *F. C.-R.* gar kein Keton. Es werden eben die Acyl- und AlCl_4 -Ionen völlig für obige Reaktionen verbraucht.

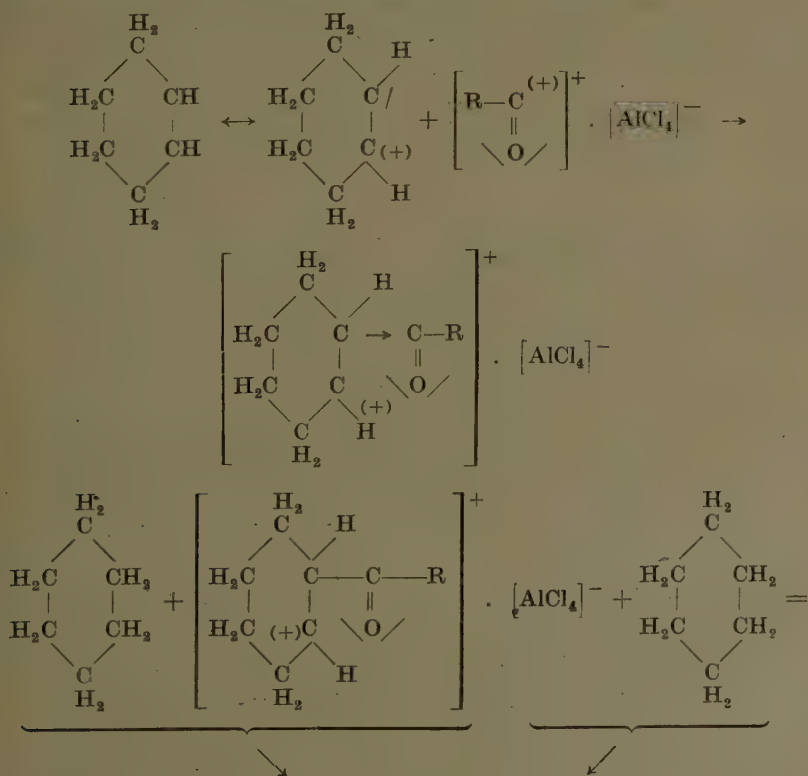
In Gegenwart von wasserhaltigem Aluminiumchlorid lagert sich Cyclohexan bis zu einem Gleichgewicht in Methylcyclopentan um, bei der Einwirkung von Säurechlorid entstehen ungesättigte Ketone. Wird Aluminiumchlorid mit wenig Wasser versetzt, so bilden sich basische Aluminiumchloride und Chlorwasserstoff. Letzterer wird sich mit Aluminiumchlorid bis zu einem Gleichgewichtszustand zu AlCl_4 -Ionen und Wasserstoffionen umsetzen. Das basische Aluminiumchlorid stellt einen Acceptor für anionoiden, die AlCl_4 -Ionen einen Acceptor für kationoiden Wasserstoff dar, dadurch ist die Bildung von ungesättigten Produkten ermöglicht. Bei Abwesenheit eines Säurechlorids werden obige Acceptoren auch auf Cyclohexan allein einwirken, wobei positive und negative Cyclohexylionen entstehen, welche sich zu den entsprechenden Methylcyclopentylionen umlagern, die sodann entweder Protonen aufnehmen oder Wasserstoffanionen, wodurch Methylcyclopentan entsteht. Dasselbe

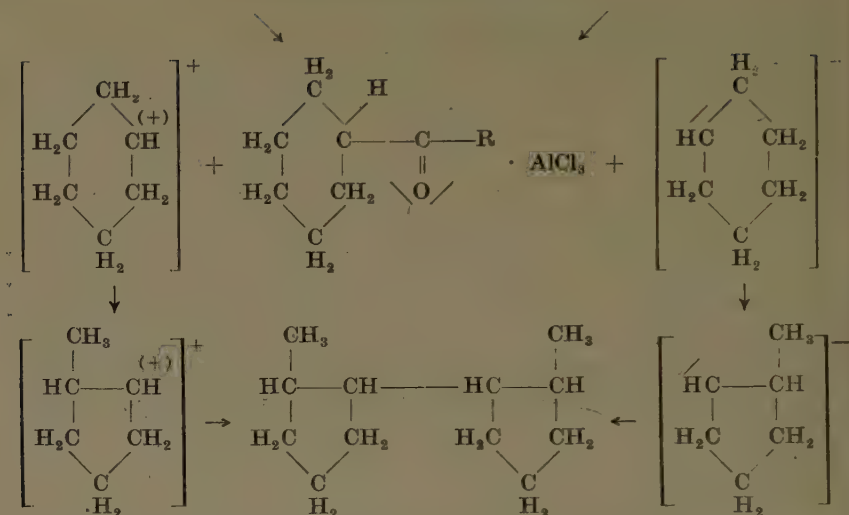
Gleichgewicht kann auch vom Methylcyclopentan erreicht werden, wobei die Reaktion in umgekehrter Weise vor sich geht.



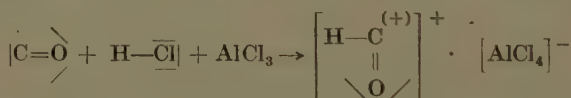


Wirkt Acetylchlorid auf *Cyclohexen* in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Cyclohexan ein, so entsteht Acetylcyclohexan neben äquivalenten Mengen Di-(methyleyclopentyl). In diesem Falle liegt ein Produkt mit einer Doppelbindung bereits vor, es wird sich also das Acetylion sofort an das einsame Elektronenpaar der mesomeren Form des Cyclohexens anlagern, dieses Produkt übernimmt sodann die Funktion des Acylions und reagiert mit Cyclohexan unter Bildung des Acetylcyclohexans und von positiven Cyclohexylionen. Diese lagern sich um in positive Methyleyclopentylionen, welche sich mit den durch Einwirkung der AlCl_4 -Ionen auf Cyclohexan entstandenen negativen Methyleyclopentylionen zu Di-(methyleyclopentyl) vereinigen.

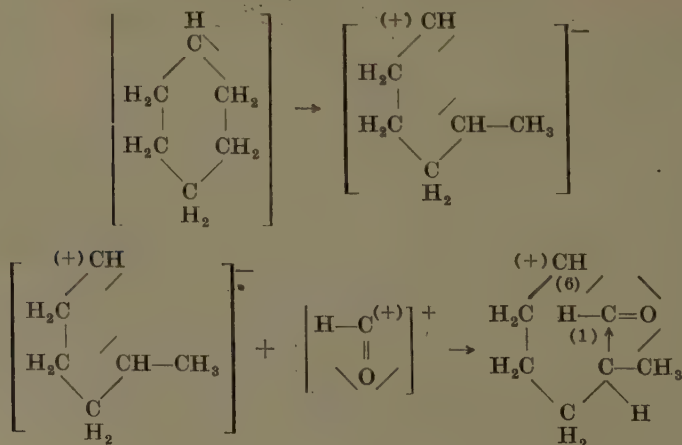




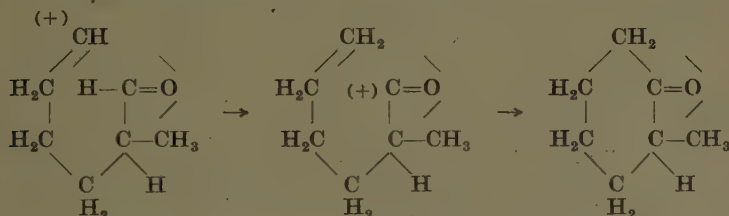
Zuletzt sei noch die Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäure auf Cyclohexan in Gegenwart von Aluminiumchlorid erklärt. Der Vorgang ist ähnlich wie bei der Einwirkung von Säurechlorid, es bildet sich erst das positive Formylyon, molekular gebunden an AlCl_4 -Ionen.



Letzteres wirkt auf Cyclohexan in früher beschriebener Weise ein, es bildet sich ein negatives Cyclohexylyon, welches gesprengt wird; in die entstandene Lücke lagert sich das Formylyon ein.



Dieses Ion gibt einen Wasserstoff als Anion vom C-Atom 1 an das C-Atom 6 ab, zwischen der so entstandenen Elektronenlücke und dem einsamen Elektronenpaar am C-Atom 6 bildet sich sodann eine Bindung aus, wodurch Methylcyclohexanon entsteht.



Somit schließt sich auch diese Reaktion in den hier entwickelten Ideenkreis willig ein.

Über binäre flüssige Mischungen I.

Mischungswärmen, Volumseffekte und Zustandsdiagramme
von Chlorex mit Benzol und n-Alkylbenzolen.

Von

H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. Sept. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

Für eine umfassende Theorie der binären Mischungen, insbesondere für das molekulartheoretische Verständnis ihrer Eigenschaften, fehlt es noch in hohem Maße an Messungen, die an ganzen Verbindungsreihen von systematisch variiert Konstitution ausgeführt wurden. Speziell für die Mischungswärmen geht dies aus der neuesten Darstellung des gesamten bekannten Materials¹ deutlich hervor. Im Rahmen eines größeren, schon vor längerer Zeit von L. Ebert aufgestellten Programms wurden die wichtigsten Mischungseigenschaften einzelner Halogenäther bzw. Halogenkohlenwasserstoffe mit bestimmten Kohlenwasserstoffgruppen systematisch gemessen, worüber in einer Reihe von Mitteilungen berichtet werden wird.

In dieser 1. Mitteilung ist Chlorex (β, β' -Dichlordiäthyläther) die gleichbleibende Komponente. Chlorex wird bekanntlich als selektives Lösungsmittel in der Mineralölindustrie verwendet, so daß die Ergebnisse auch eine gewisse technische Bedeutung haben dürften. Berichtet wird hier über die Mischungswärmen, spezifischen Wärmen und Dichten. Über die Brechungszahlen, Dielektrizitätskonstanten, Oberflächenspannungen und Zähigkeiten der gleichen Mischungen wird demnächst gemeinsam mit R. Reiberger berichtet werden.² Bei solchen Mischungen, bei denen Mischungslücken zu erwarten waren, wurden Zustandsdiagramme aufgenommen.

¹ V. Taglieber, Diss. Wien (1946).

² Vgl. Diss. Wien (1947).

Meßmethodik.

a) Das Mischungskalorimeter (Abb. 1).

Mit Rücksicht auf den Beginn dieser Arbeit im Frühjahr 1944 konnte nur ein einfaches isothermes Mischungskalorimeter gebaut werden. Es befindet sich im Luftthermostaten *T*. Als Kalorimetergefäß wurde ein nicht-verspiegelter Glasdewar (*GD*) verwendet, dessen schlanke Form die Verdampfung der Flüssigkeiten erschwert. Dank seiner Durchsichtigkeit kann man auch während der Messungen den Versuchsablauf (z. B. Reaktion, Trübung oder Entmischung der Flüssigkeiten) ständig verfolgen. Nachteil eines Glasgefäßes bleibt, daß die Temperatur des nicht benetzten Randes unsicher ist. Diese Unsicherheit wird durch empirische Bestimmung des Wasserwertes für verschiedene Füllhöhen und Temperaturen (Versuchstemperatur $\pm 5^\circ$) ausgeschaltet. Genaue Messungen sind nur unter denselben Versuchsbedingungen möglich, wir stellten daher immer 40-ccm-Mischung bei einer Mischtemperatur von $21^\circ \text{C} \pm 1^\circ$ her.

Zur Temperaturmessung dienten zwei Beckmann-Thermometer (*B*), deren Meßbereiche (bei äußerlich gleicher Größe der Hg-Kugeln) $5,5^\circ$ oder 11° betragen und die in die Mischung immer gleichtief eintauchten. Das jeweils verwendete Beckmann-Thermometer ist gegen das $0,1^\circ$ -Thermometer (*TH*) genau geeicht. An der Hauptrührerachse (*R*) befindet sich in halber Höhe der Thermometerskala ein kleiner Klopfer (*KL*), der an (*B*) gleichmäßig anschlägt. Zur Rührung wird ein der Bodenform des

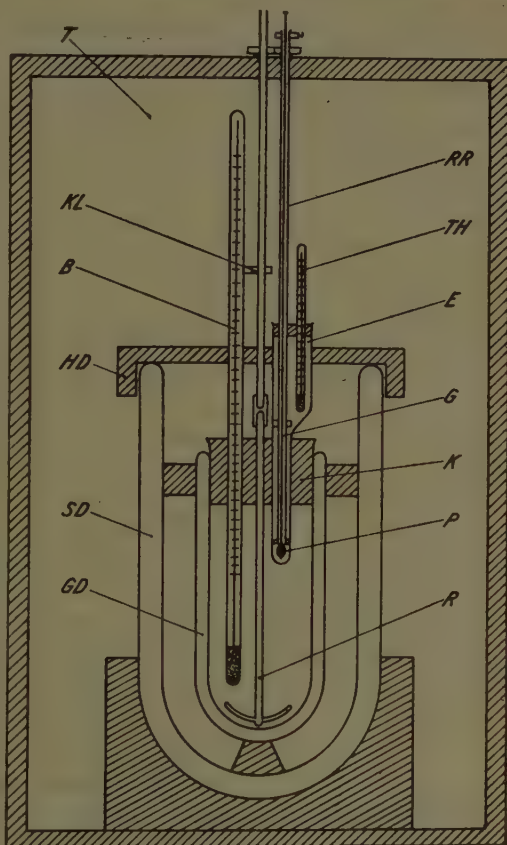


Abb. 1. Das Mischungskalorimeter.

Kalorimetergefäßes angepaßter Glaspropellerrührer (*R*) verwendet, dessen Geschwindigkeit reguliert werden kann (50 bis 200 Touren/Minute). Aus Vorversuchen mit gefärbten Flüssigkeiten ergab sich, daß bei einer Rührgeschwindigkeit von zirka 100 Touren/Minute vollkommene Durchmischung in höchstens 35 Sekunden erreicht ist. Das Kalorimetergefäß (*GD*) ist durch einen paraffinierten Kork (*K*) verschlossen. Dieser Kork (*K*) trägt das Beckmann-Thermometer (*B*), den Glaspropellerrührer (*R*) und die ausgebauchte zirka 25 ccm fassende Epruvette (*E*). In (*E*) befindet sich die zum Mischen vorgesehene Menge der zweiten Flüssigkeit, weiters der auf einem Glasrohr aufgesetzte kleine Propellerrührer (*RR*), der durch eine Zahnradübersetzung mit dem Hauptrührer (*R*) verbunden ist, und schließlich das gegen (*B*) geeichte 0,1°-Thermometer (*TH*). In dem rotierenden Glasrohr ruht ein dieses nahezu ausfüllender Glasstab (*G*); er trägt am unteren Ende einen Glaspfropfen (*P*), mit dem der gesamte, äußerst dünne Boden von (*E*) durch einen kurzen Stoß, außerhalb des Luftthermostaten (*T*), leicht zertrümmert werden kann. Die Epruvette (*E*) wird so tief in (*GD*) eingesetzt, daß sich nach dem Entstehen der 40-ccm-Mischung der Rand des durchstoßenen Bodens knapp oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Dadurch wird erreicht, daß die sich am Rand des zertrümmerten Epruvettenbodens sammelnden Tropfen durch die leicht bewegte Flüssigkeitsoberfläche mitgenommen werden. Das Gefäß (*GD*) steht in einem größeren versilberten Dewar mit Sichtstreifen (*SD*), und zwar überall von diesem gleichweit abgehend. Durch Bedecken dieses Zwischenraumes wird die Konvektion verringert. Zur Verminderung des Wärmeausgleiches durch die festen Teile wurde der innere Dewar (*GD*) auf einen Filzfuß gestellt und seitlich durch einen Korkring festgehalten. (*SD*) ist oben durch einen über den Rand gebogenen Holzdeckel (*HD*) abgeschlossen. Die Temperatur des Luftthermostaten (*T*) wird mit Hilfe einer zwischen der inneren und äußeren Thermostatenwand eingebauten Heizung zirka 0,5° C oberhalb der Temperatur der beiden zur Mischung gelangenden Flüssigkeiten gehalten. Die vordere Doppelwand des Luftthermostaten hat zwei Glastüren, um den Mischungsvorgang verfolgen zu können.

Der Wasserwert des Kalorimeters wurde in der versuchsfertigen Apparatur für 40-ccm-Flüssigkeit durch Messung der Lösungswärme von KCl p. A. in Wasser bei 15, 20 und 25° C empirisch bestimmt. Da sich die gefundenen Werte innerhalb der zu erreichenden Meßgenauigkeit nicht merklich unterscheiden, wurde für den Wasserwert des Kalorimeters ein für allemal ein Mittelwert verwendet. Dieser beträgt je nach Verwendung der verschiedenen Gefäße und Thermometer 9,86 cal oder 13,11 cal.

Versuchsverlauf: Um beim Einmessen der beiden zu mischenden Flüssigkeiten einen möglichst kleinen Temperaturfehler zu machen, wird

einerseits die Raumtemperatur annähernd in der Höhe der Versuchstemperatur gehalten, anderseits werden die Flüssigkeiten in einem Wasserthermostaten vortemperiert. Die um zirka $0,5^\circ$ höhere Temperatur des Luftthermostaten verhindert jede Kondensation am Mantel. Die in größerer Menge anzuwendende Flüssigkeit wird mittels einer Bürette in das Kalorimetergefäß (GD) eingemessen; (GD) wird in den Dewar (SD) eingesetzt und die Rührung eingeschaltet. Die für die Eprouvette (E) vorgesehene Öffnung im Kork (K) wird durch einen Kork verschlossen. Nach zirka 30 Minuten hat sich die Flüssigkeit in (GD) vollkommen der Temperatur des Kalorimeters angeglichen; dann wird nur noch eine geringe gleichmäßige Temperatursteigerung ($0,005$ bis $0,010^\circ$ /Minute, entsprechend der Rührwärme bei der jeweiligen Rührgeschwindigkeit) beobachtet. Die Ablesung von (B) wird nun mit Hilfe der Eichtafel auf ihren Absolutwert umgerechnet. Jetzt wird (E) mit der eingemessenen Mischflüssigkeit in das Kalorimeter eingesetzt (RR) eingeschaltet und die eigentliche Messung begonnen. In Abständen von je einer Minute wird (B) abgelesen und der zugehörige Absolutwert mit der an (TH) abgelesenen Temperatur der Mischflüssigkeit in (E) verglichen (Vorperiode). Ist die Differenz von (B) und (TH) kleiner als $0,1^\circ$, so wird der Boden von (E) durchstoßen. Der Zeitpunkt des Mischens und die Mischtemperatur werden genau festgehalten. Nun wird (B) alle 15 Sekunden abgelesen, bis sich die Nachperiode deutlich zu erkennen gibt, während welcher wiederum nur jede Minute der Temperaturgang notiert wird.

Die Bestimmung des korrigierten Temperatureffektes ΔT_{kor} erfolgt durch das graphisch-rechnerische Verfahren der linearen Extrapolation bis zur Hälfte der beobachteten Temperaturänderung.³ Aus ΔT_{kor} , m der Masse der Mischung, c_p der spezifischen Wärme der Mischung, w dem Wasserwert des Kalorimeters und n_1 und n_2 den Molzahlen der Mischungskomponenten erhält man die Mischungswärme ΔH /Mol Mischung nach folgender Gleichung:

$$\Delta H = \frac{(m \cdot c_p + w) \cdot \Delta T_{\text{kor}}}{n_1 + n_2}.$$

Fehlerquellen: 1.^e Der hängenbleibende Tropfen (ca. $0,05$ ccm) am durchstoßenen Eprouvettenboden bedeutet im Molenbruch etwa $0,001$, ist also belanglos.

2. Die Temperaturdifferenz vor der Vermischung ist $\leq 0,1^\circ$; dies bedeutet in ΔT eine Unsicherheit von wenigen tausendstel Graden.

Meßgenauigkeit: Kleinere Werte von ΔT als $0,05^\circ$ lassen sich mit Sicherheit nicht mehr reproduzieren. Da $(m \cdot c_p + w)$ zwischen 27 und 30 cal schwankt, $n_1 + n_2$ etwa $0,4$ ist, bedeutet dies eine Unsicherheit von $0,05 \cdot 30 / 0,4 \simeq 3,7$ cal in ΔH (cal/Mol).

³ A. Eucken, Handbuch der Experimental-Physik, Bd. VIII, S. 53.

b) Die Messung der spezifischen Wärme c_p der Mischung.

Diese Bestimmung wird mit Hilfe einer kleinen Kalorifere unmittelbar nach der Messung von ΔH durchgeführt. Der Wärmeumsatz Q einer Kaloriferübertragung wurde durch empirische Eichung (40 ccm reines Toluol und Anilin) festgelegt.

Der beim Mischen zweier Flüssigkeiten eintretende Temperatureffekt ΔT ist je nach der Konzentration der Mischung verschieden. Da nun c_p direkt nach der Messung von ΔT bestimmt wird, muß für jede Mischung eine Durchschnittstemperatur T_D ermittelt werden, die ihrerseits die Versuchstemperatur zur Messung der spezifischen Wärme darstellt. T_D berechnet sich aus der Mischtemperatur T und dem beim Mischen beobachteten Temperatureffekt ΔT_{beob} :

$$T_D = \frac{\Delta T_{\text{beob}}}{2} + T.$$

Offensichtlich sind T_D und T bei großem ΔT_{beob} sehr verschieden, was beachtet werden muß.

Versuchsverlauf: (E) wird nach Messung von ΔT herausgenommen und die Öffnung durch einen Kork verschlossen. Man wartet, bis die Mischung fast die Durchschnittstemperatur T_D erreicht hat, dann wird während 10 Minuten jede Minute T notiert (Vorperiode). Inzwischen wurde die Kalorifere in einem elektrisch geheizten Luftthermostaten auf die um 20° über der oberen Marke (60° C) liegende Temperatur gebracht. Ein — sonst oft empfohlenes — Erhitzen der Kalorifere im Wasserbad haben wir für unzumutbar gefunden. Die an der Luft gekühlte Kalorifere wird, sobald die obere Marke erreicht ist, rasch durch die entstöpselte Epruvettenöffnung im Kork (K) in die Mischung eingetaucht, bei jedem Versuch bis genau zur selben Höhe. Der Zeitpunkt des Einsenkens der Kalorifere wird genau festgehalten. Um nun möglichst einwandfrei auch das Durchlaufen der unteren Marke (30° C) der Kalorifere feststellen zu können, befindet sich im Luftthermostaten hinter dem Umhüllungsdekor (SD) ein kleines Lämpchen, das nur solange eingeschaltet wird, bis der Hg-Meniskus die untere Kaloriferenmarke passiert hat. In diesem Augenblick wird die Kalorifere rasch aus der Mischung genommen und die Epruvettenöffnung in (K) wieder verschlossen. (Blindversuche ergaben, daß das dauernd brennende Lämpchen bis zu 2 Minuten Brennzeit keine Wärmeeffekte im Kalorimeter verursacht. Da das Absinken des Hg-Meniskus in der Kalorifere von der oberen zur unteren Marke annähernd 0,5 Minuten dauert, entsteht also hierdurch kein Meßfehler.) Nach dem Entfernen der Kalorifere aus der Mischung wird alle 15 Sekunden die Temperaturänderung am Beckmann-Thermometer abgelesen. Gibt sich die Nachperiode deutlich zu erkennen, wird wieder 10 Minuten lang jede

Minute der Thermometerstand notiert. Die Berechnung des korrigierten Temperatureffektes ΔT_{kor}^T wird nach dem bereits angegebenen Verfahren durchgeführt.

Aus der Wärmemenge Q (s. o.), aus w und m (s. o.) und ΔT_{kor}^T berechnet sich die spezifische Wärme c_p der Mischung nach folgender Gleichung:

$$c_p = \frac{Q - w \cdot \Delta T_{\text{kor}}^T}{m \cdot \Delta T_{\text{kor}}^T}.$$

Fehlerquellen: 1. Der hauptsächlichste Fehler dieser Methode ist ein rein persönlicher, da es maßgeblichst darauf ankommt, daß einerseits beim Passieren des Hg-Meniskus durch die obere Kaloriferenmarke die Kalorifere selbst jedesmal möglichst genau bis zur selben Höhe in die Mischung eintaucht und daß andererseits beim Passieren der unteren Marke die Kalorifere raschest aus der Mischung gehoben wird.

2. Beim raschen Herausnehmen der Kalorifere aus der Mischung ist es, trotz Abschleuderns durch einen kurzen Stoß, nicht zu verhindern, daß ein Tropfen mit herausgenommen wird. Dieser Fehler ist im Vergleich zu 1. als sehr klein anzusprechen.

Meßgenauigkeit: Ein Vergleich der eigenen Werte der spezifischen Wärmen von reinen Flüssigkeiten mit denen, die mit Hilfe präziser elektrischer Methoden bestimmt wurden, zeigt, daß mit dieser einfachen Methode bei einiger Übung eine durchschnittliche Meßgenauigkeit von 0,7% erreicht werden kann.

c) Die Dichtemessung.

Die Dichten wurden in *Sprenglerschen* Pyknometern mit Schliffkappen (Inhalt zirka 5 cm) in einem Wasserthermostaten (Temperaturgenauigkeit: $20,000^\circ \text{C} \pm 0,015^\circ$) bestimmt.

Fehlerquellen: 1. Ein Wägefehler von 1 mg ergibt eine Abweichung im Wert der Dichte von zirka 0,02%.

2. Nicht vollkommen reproduzierbare Einstellung der beiden Menisken im Pyknometer. Versuchsweise wurde ein Meniskus absichtlich zirka 3 mm weiter im Inneren der Kapillare eingestellt. Der dadurch hervorgerufene Fehler beträgt maximal 0,02%.

3. Bei Mischungen mit sehr flüchtigen Komponenten können auch durch sehr vorsichtiges Ansaugen geringe Änderungen der Konzentration nicht vermieden werden. Die Größe dieses Fehlers ist quantitativ nicht erfaßbar.

Meßgenauigkeit: Unter Berücksichtigung der oben angeführten Fehlerquellen beträgt die Meßgenauigkeit 0,05%.

d) Die Aufnahme von Abkühlungskurven.

Hierzu diene eine von mir bereits an anderer Stelle⁴ in ihren Einzelheiten beschriebene Apparatur.

Meßgenauigkeit: Bis -110°C : $\pm 0,2^{\circ}$; unterhalb -110°C : $\pm 0,5^{\circ}$.

Darstellung, Reinigung und physikalische Konstanten der verwendeten Reinstoffe.

Besonderer Wert wurde auf die Reinheit der zur Verwendung kommenden Substanzen gelegt, zumindest aber bei synthetisch selbsthergestellten organischen Substanzen auf genau definierte, stets gleichbleibende physikalische Konstanten.

Chlorex: Das käufliche technische Produkt der Fa. „Schuchardt“ wurde einmal destilliert, die Hauptfraktion (178° bis $179,3^{\circ}$) einer weiteren fraktionierten Destillation unterworfen: Sdp. $178,6^{\circ}$. Zur endgültigen Reinigung wurde im Vak. im Stickstoffstrom rektifiziert.

Die folgenden Werte der physikalischen Konstanten stellen Mittelwerte von 8 Chlorexfraktionen dar, die zu Mischungen verwendet wurden:

Mol.-Gew. 142,92; Sdp. $66,0^{\circ}/11\text{ mm}$; Schmp. $-46,8^{\circ} \pm 0,2^{\circ}$; c_p^{20} 0,360 cal/g; d_{20}^{20} $1,2190 \pm 0,0005$; n_D^{20} $1,45748 \pm 0,00004$; ϵ^{20} $20,55 \pm 0,04$ ($\lambda = 300\text{ m}$); γ^{20} $37,81 \pm 0,10\text{ Dyn/cm}$; η^{20} $2,372 \pm 0,005\text{ C. P.}$

Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den von W. Trautvetter gefundenen Werten.⁵

Benzol: Das käufliche Produkt „Merck p. A.“ enthielt kein Thiophen (Indopheninreaktion), wurde über Na getrocknet und fraktioniert. (Konstanten siehe Tabelle 1.)

Toluol: Das käufliche Produkt „Merck p. A.“ wurde über Na getrocknet und fraktioniert. (Konstanten siehe Tabelle 1.)

Äthylbenzol: Das käufliche technische Produkt der „I. G. Farben“ wurde destilliert, die Hauptfraktion (Sdp. $135,9^{\circ}$ bis $136,5^{\circ}$) über Na getrocknet und dann in einer Kolonne mit 20 cm Greiner-Friedrichs Füllkörpern fraktioniert destilliert. (Konstanten siehe Tabelle 1.)

n-Propylbenzol, n-Butylbenzol, n-Hexylbenzol, n-Heptylbenzol, n-Oktylbenzol: Sämtliche genannte n-Alkylbenzole wurden nach Fittig aus den entsprechenden n-Alkylbromiden, Brombenzol und Natrium in abs. Äther hergestellt.⁶ Die Hauptfraktion einer ersten Destillation des gewonnenen Rohproduktes wurde bei allen Kohlenwasserstoffen über Na getrocknet und schließlich in einer 20-cm-Kolonne mit Greiner-Friedrichs Füllkörpern bei normalem Druck oder bei den höheren Kw. im Vakuum sehr langsam und vorsichtig destilliert. Dies ist besonders wichtig, da

⁴ H. Tschamler, Mh. Chem. 78, 297 (1948).

⁵ W. Trautvetter, Diss. Wien, S. 12 (1941).

⁶ Weygand, Org. chem. Experimentierkunst, S. 478 (1938).

Tabelle 1. Physikalische Konstanten der verwendeten Reinstoffe bei 20,0° C.

	Molekulargewicht	Siedepunkt °C	Schmelzpunkt °C	d_{20}^{20}	n_D^{20}	γ^{20} Dyn/cm	ϵ^{20} ($\lambda = 300 \text{ m}$)	n_D^{30} c. p.
Benzol	78,11	80,1°	+	0,8785	1,50091	28,84	2,29	0,642
Toluol	92,13	110,8°	—	0,8635	1,49418	28,26	2,39	0,578
Äthylbenzol ...	106,16	136,2°	—	0,8673	1,49561	29,01	2,42	0,666
n-Propylbenzol ..	120,18	157,0—158,0°	—	0,8633	1,49270	28,69	2,43	0,855
n-Butylbenzol ...	134,21	183,0°	—	0,8672	1,49031	29,09	2,44	1,039
n-Butylbenzol *..		183,2°	—	0,8626	1,49041	28,90	2,41	1,036
n-Hexylbenzol ..	162,24	95,5—96,0° bei 11 mm	—	0,8543	1,48444	29,47	2,30	1,655
n-Heptylbenzol ..	176,27	114,0—115,0° bei 11 mm	—	0,8509	1,48202	29,74	2,26	2,066
n-Oktylbenzol ...	190,30	125,0° bei 11 mm	—	0,8519	1,48162	30,16	2,26	2,606

Tabelle 2. Die Mischungswärmen von Chlorex mit Benzol und den verschiedenen n-Alkylbenzolen.

Chlorex mit	Molenbrüche x_{Chlorex}									
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	
Benzol	+ 20,0	+ 29,2	+ 34,0	+ 34,1	+ 32,1	+ 29,2	+ 23,2	+ 17,5	+ 10,0	
Toluol	+ 21,3	+ 35,7	+ 46,0	+ 53,1	+ 54,3	+ 51,0	+ 43,8	+ 33,5	+ 18,2	
Äthylbenzol	+ 38,0	+ 64,1	+ 82,5	+ 94,2	+ 97,1	+ 90,5	+ 76,5	+ 58,1	+ 34,0	
n-Propylbenzol ..	+ 54,5	+ 95,5	+ 120	+ 135	+ 139	+ 134	+ 121	+ 97,2	+ 52,8	
n-Butylbenzol ...	+ 60	+ 123	+ 163	+ 184	+ 192	+ 185	+ 167	+ 128	+ 64	
n-Hexylbenzol ..	+ 102	+ 190	+ 249	+ 290	+ 307	+ 302	+ 268	+ 208	+ 114	
n-Heptylbenzol ..	+ 108	+ 206	+ 282	+ 330	+ 348	+ 343	+ 304	+ 230	+ 134	
n-Oktylbenzol ...	+ 112	+ 228	+ 309	+ 365	+ 391	+ 386	+ 346	+ 266	+ 152	

Die fetten Ziffern bedeuten die nach dem experimentell bestimmten Kurvenverlauf hinzu extrapolierten Werte.

sich manche Nebenprodukte wegen naheliegender Siedepunkte nicht leicht abtrennen lassen. (Physikalische Konstanten siehe Tabelle 1.)

Wegen des großen Unterschiedes im Schmelzpunkt des n-Butylbenzols gegenüber dem einzigen in der Literatur bekannten Wert (Schmp. $-81,2^\circ$)⁷ stellten wir aus einer kleinen Menge uns zur Verfügung stehenden n-Butyljodids ebenfalls nach Fittig n-Butylbenzol her. Seine physikalischen Konstanten sind in Tabelle 1 mit * bezeichnet. Der Schmelzpunkt ist nicht wesentlich verändert, zeigt jedoch, daß dieses zweite Produkt reiner als das zuerst verwendete ist. Diese Tatsache wird noch durch die gegenüber dem ersten n-Butylbenzol gefundene Dichte, die sich wesentlich

besser in die gesamte homologe Reihe einordnen läßt, unterstrichen.

Ich will es nicht verabsäumen, Herrn R. Reiberger, der die Darstellung der Stoffe, die Reinigungen und Messungen der physikalischen Konstanten durchführte, meinen Dank auszusprechen.

V Versuchsergebnisse.

a) Die Mischungswärmen.

Die in Abb. 2 eingezeichneten Kurven sind durch die Meßpunkte gelegt, während Tabelle 2

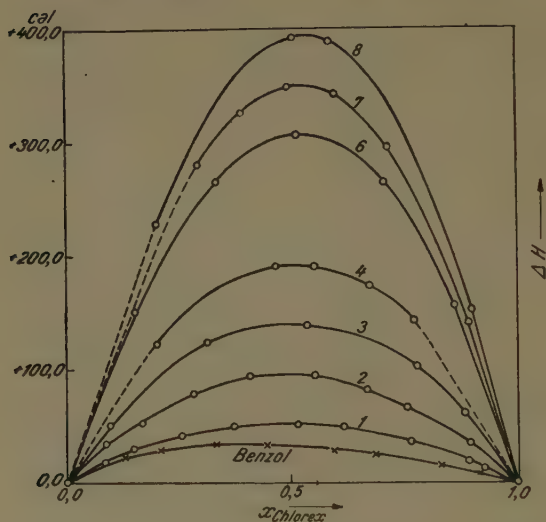


Abb. 2. Die Mischungswärmen von Chlorex-Benzol und Chlorex-n-Alkylbenzole.

Werte enthält, die aus diesen Kurven für runde x -Werte entnommen wurden.

Abb. 2 zeigt, daß bei sämtlichen Systemen eine *endotherme* Mischungswärme (positiver Wärmebedarf) auftritt, also ΔH positiv ist.

Das System Chlorex-Benzol: Die Mischungswärmekurve dieses Systems ist auffallend unsymmetrisch und auch ihrer absoluten Größe nach ($\Delta H_{\max} = +34$ cal, bei $x_1 = 0,37$) mit den folgenden Kurven nur schwer in Einklang zu bringen.

Die Systeme Chlorex-n-Alkylbenzole: Abb. 2 zeigt, daß 1. vom System Chlorex-Toluol an die endothermen Mischungswärmen von System zu System um fast genau denselben Energiebetrag (zirka 43 cal/Mol Mischung) zu nehmen und daß 2. die Lagen der $\Delta H_{\max}$ sich regelmäßig von kleineren zu größeren Chlorexkonzentrationen hin verschieben.

⁷ J. Timmermanns, B. V/2, 317 (1943).

ad 1. Da Messungen der Mischungswärmen an den Systemen Chlorex-n-Paraffine (n-Hexan, n-Heptan und n-Oktan)⁸ das Auftreten sehr großer endothermer Werte (570 bis 590 cal/Mol Mischung) ergeben haben, war zu erwarten, daß besonders bei den langkettigen n-Alkylbenzolen in Mischungen mit Chlorex ebenfalls endotherme ΔH auftreten werden. Dies wird durch die Versuchsergebnisse vollauf bestätigt. Da weiters, wie später genauer ausgeführt wird, die genannten Chlorex-n-Paraffin-Mischungen in flüssiger Phase bedeutende Mischungslücken aufweisen, kann bei der von uns untersuchten Systemreihe von einer „Entmischungstendenz“ gesprochen werden.

ad 2. Das $\Delta H_{\max}$ des Systems Chlorex-Toluol liegt bei $x_1 = 0,47$ und verschiebt sich laufend bis $x_1 = 0,56$ beim System Chlorex-n-Oktylbenzol. Diese Verschiebung ist zu erwarten, da der Zusatz der einzelnen Kohlenwasserstoffe, deren Molekulargewichte sich von Kw. zu Kw. um 14,03 erhöhen, zu reinem Chlorex einen stärkeren Einfluß auf die Mischungswärmekurven ergeben müssen, als der Zusatz des immer gleichbleibenden Stoffes zu den verschiedenen reinen Kohlenwasserstoffen. In Abb. 2 ist dies besonders deutlich bei den Mischungen von Chlorex mit den Kohlenwasserstoffen, die die längsten normalen Seitenketten haben, zu sehen. Man wird diese Feststellung durch Anwendung von Rechenmethoden, die vor einigen Jahren von A. Musil ausgearbeitet wurden,⁹ auch mathematisch belegen können.

b) Die Molwärmen.

Den folgenden Überlegungen dient als Grundlage:

$$C_{p(\text{exp})} = C_{p(E)} = c_p \cdot M, \text{ wo } \bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2 \text{ ist.}$$

$$C_{p(\text{add})} = C_{p(A)} = x_1 C_{p1} + x_2 C_{p2}.$$

$$\Delta C_p = C_{p(E)} - C_{p(A)}.$$

Da nach dem Kirchhoffschen Satz die Temperaturabhängigkeit einer Wärmetönung gleich der Differenz der Wärmekapazitäten der End- und Ausgangsstoffe ist, gibt ΔC_p den Temperaturkoeffizienten der Mischungswärme ΔH wieder:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p.$$

Für das Vorzeichen von C_p als experimenteller Größe ist keinerlei Voraussage möglich. Nur wenn das Zustandsdiagramm eines binären Systems auf eine Mischungslücke hindeutet, wird $\Delta C_p < 0$ sein müssen. Es muß sich deshalb in einer homologen Reihe binärer Mischungen, die „Entmischungstendenz“ zeigt, diese Tatsache in den ΔC_p -Werten bereits abzeichnen.

In Abb. 3 sind die experimentell bestimmten, in Tabelle 3 die für runde x -Werte extrapolierten Ergebnisse wiedergegeben.

⁸ E. Schramke, Diplomarbeit Wien (1941).

⁹ Vgl. E. Schramke, Diss. Wien (1945).

Tabelle 3. Die spezifischen Wärmen c_p der untersuchten Systeme ($T = 20$ bis 22°C).

Chlorex mit	Molenbruch x_{Chlorex}										Versuchs- temp. $^\circ \text{C}$
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Benzol	0,408	0,399	0,391	0,386	0,382	0,379	0,376	0,373	0,370	0,366	0,363
Toluol	0,411	0,406	0,400	0,396	0,391	0,386	0,381	0,377	0,372	0,368	0,362
Äthylbenzol	0,417	0,413	0,409	0,404	0,398	0,393	0,388	0,382	0,376	0,370	0,363
n-Propylbenzol	0,424	0,421	0,415	0,409	0,404	0,398	0,393	0,387	0,380	0,374	0,366
n-Butylbenzol	0,424	0,420	0,416	0,411	0,405	0,400	0,393	0,385	0,377	0,370	0,361
n-Hexylbenzol	0,432	0,428	0,423	0,418	0,412	0,407	0,400	0,392	0,383	0,374	0,365
n-Heptylbenzol	0,437	0,431	0,426	0,419	0,412	0,405	0,398	0,390	0,383	0,374	0,365
n-Oktylbenzol	0,448	0,442	0,435	0,428	0,421	0,413	0,405	0,395	0,385	0,376	0,365

Tabelle 4. Die Dichten d_{20}° der untersuchten Systeme.

Chlorex mit	Molenbruch x_{Chlorex}										
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Benzol	0,878	0,923	0,963	1,003	1,038	1,074	1,106	1,138	1,166	1,194	1,219
Toluol	0,864	0,903	0,940	0,977	1,015	1,050	1,081	1,120	1,156	1,187	1,219
Äthylbenzol	0,866	0,897	0,931	0,966	1,002	1,036	1,073	1,109	1,145	1,182	1,219
n-Propylbenzol	0,868	0,897	0,929	0,959	0,991	1,026	1,061	1,099	1,137	1,177	1,219
n-Butylbenzol	0,867	0,892	0,920	0,950	0,980	1,015	1,050	1,088	1,130	1,174	1,219
n-Hexylbenzol	0,854	0,875	0,900	0,925	0,955	0,990	1,025	1,065	1,110	1,160	1,218
n-Heptylbenzol	0,850	0,863	0,893	0,919	0,944	0,980	1,017	1,058	1,102	1,156	1,218
n-Oktylbenzol	0,851	0,870	0,892	0,916	0,943	0,975	1,013	1,055	1,100	1,153	1,218

Die Molwärmen der reinen Kohlenwasserstoffe: Die reinen Kw. zeigen eine fast regelmäßige Zunahme der Molwärmen pro CH_2 -Gruppe um zirka 6,43 cal. Dies steht in Einklang mit den von A. Schiff¹⁰ gefundenen Ergebnissen.

Die Molwärmen des Systems Chlorex-Benzol: Die experimentell bestimmten Molwärmen dieses Systems sind innerhalb der Meßgenauigkeit annähernd gleich den additiv aus den Molwärmen der Reinstoffe berechneten, also $\Delta C_p = 0$, so daß die Mischungswärme dieses Systems temperaturunabhängig ist.

Die Molwärmen der Systeme Chlorex-n-Alkylbenzole: Da die spezifischen Wärmen nur mit einer mittleren Genauigkeit von 0,7% bestimmt werden konnten, lassen sich keine quantitativen Werte für die

Temperaturkoeffizienten der Mischungswärmen der einzelnen Systeme angeben, wohl aber die Richtungen der Abweichungen

und deren Veränderungen in allen Fällen vollkommen eindeutig übersehen. Alle gemessenen Molwärmen sämtlicher Systeme sind größer als die additiv berechneten Werte, so daß alle ΔC_p positives Vorzeichen haben. Während aber bei den ersten Systemen die $\Delta C_{p(\text{max})}$ zirka 1,5% ausmachen, betragen diese Werte bei den letzten Systemen nur mehr 0,5%. Dieses Ergebnis steht mit den am Anfang dieses Kapitels gemachten Überlegungen in vollster Übereinstimmung. Die „Entmischungstendenz“ dieser untersuchten Systemreihe baut sich auch in dieser Eigenschaft bereits vor.

c) Die Molvolumina und die bei den einzelnen Systemen auftretenden Volumseffekte.¹¹

Die entsprechenden Berechnungen wurden folgendermaßen durchgeführt:

¹⁰ Liebig's Ann. Chem. 234, 319 (1886).

¹¹ Dieses Kapitel wurde gemeinsam mit R. Reiberger durchgeführt und finden sich genauere Einzelheiten in dessen Diss. Wien (1947).

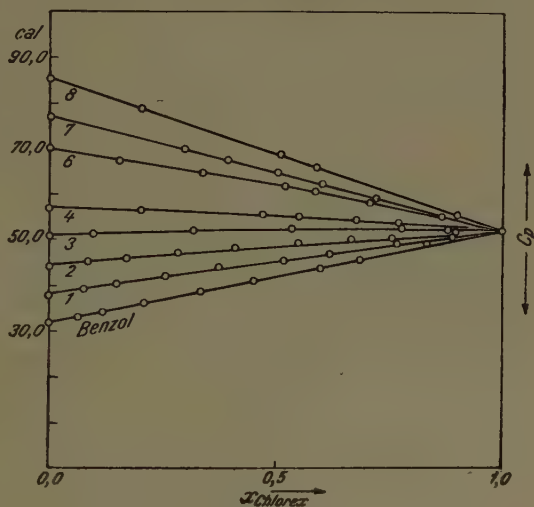


Abb. 3. Die Molwärmen der Systeme Chlorex-Benzol und Chlorex-n-Alkylbenzole.

$$V_{(\text{exp})} = \frac{\bar{M}}{d}, \text{ wo } \bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2 \text{ ist.}$$

$$V_{(\text{add})} = x_1 V_1 + x_2 V_2.$$

$$\Delta V = V_{(\text{exp})} - V_{(\text{add})}.$$

Die Molvolumina der reinen Kohlenwasserstoffe: Unsere Messungen zeigen zwischen Benzol und Toluol eine maximale Differenz des Molvolumens (17,77 ccm) und zwischen Toluol und Äthylbenzol eine minimale (15,75 ccm).

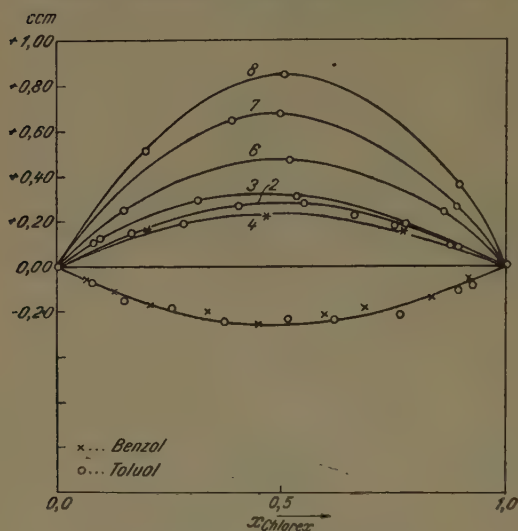


Abb. 4. Die Volumeneffekte ΔV der Systeme Chlorex-Benzol und Chlorex-n-Alkylbenzole.

Bei den folgenden Kohlenwasserstoffen ergibt sich eine durchschnittliche Zunahme des Molvolumens pro CH_2 -Gruppe um zirka 16,80 ccm. Die bisher gemessenen Dichten des Toluols weisen nun je nach dem Präparat sehr starke Differenzen auf.¹² Wäre die wahre Dichte von Toluol nur 0,5% höher als der jetzige Mittelwert, so würde schon vom Toluol an eine den folgenden Kohlenwasserstoffen entsprechende Differenz des Molvolumens je CH_2 -Gruppe resultieren,

so daß dann nur zwischen Benzol und Toluol ein abnormer Unterschied aufträte. Dabei ist aber grundsätzlich zu beachten, daß diesen Überlegungen nur rein qualitativ eine Bedeutung beizumessen ist, da in quantitativer Hinsicht die Willkür in der Wahl der Vergleichstemperatur (20°C) — durch Benutzung des Erfahrungssatzes der übereinstimmenden Zustände — ausgeschaltet werden müßte.

Das System Chlorex-Benzol: Dieses System zeigt eine schwache Kontraktion ($\Delta V_{\text{max}} = 0,24\%$). Die Erklärung hierfür ist wohl dadurch gegeben, daß sich die kleinen scheibenförmigen Benzolmoleküle zwischen die wesentlich größeren und andersgearteten Chlorexmoleküle einschieben können.

Die Systeme Chlorex-n-Alkylbenzole: Das System Chlorex-Toluol zeigt eine kleine Kontraktion ($\Delta V_{\text{max}} = 0,21\%$), die in der noch sehr dem Benzolmolekül ähnlichen Gestalt des Toluolmoleküls begründet ist. Die

¹² J. Timmermanns, B. V/2, 447 (1943).

drei folgenden Systeme (Äthylbenzol, n-Propylbenzol und n-Butylbenzol) ergeben bereits Dilatationen (siehe Abb. 4), die ihrer absoluten Größe nach fast gleich sind ($\Delta V_{\max} = 0,20\%$, $0,24\%$, $0,22\%$). Es scheint sich also die Molekülgestalt dieser drei Kohlenwasserstoffe nicht zu ändern. Dagegen nimmt die Dilatation bei den drei letzten Systemen (n-Hexylbenzol, n-Heptylbenzol und n-Oktylbenzol) laufend zu ($\Delta V_{\max} = 0,30\%$, $0,44\%$, $0,51\%$). Die normale, sich stets vergrößernde aliphatische Seitenkette ist wohl die Ursache dieser Veränderungen. Daß die absoluten Beträge verhältnismäßig gering sind, dürfte seinen Grund darin haben, daß durch fortschreitende Parallellagerung der Seitenketten¹³ günstig gepackte Molekülgebilde entstehen, die sich in ihrer Größe von denen des Chlorex nicht wesentlich unterscheiden.

d) Die Zustandsdiagramme.

Das System Chlorex-Benzol: Wie Abb. 5 zeigt, weist dieses System ein Eutektikum von der Zusammensetzung $x_1 = 0,71$ auf. Der von der Benzolseite ausgehende Ast ist leicht konvex, der von der Chlorexseite ausgehende leicht konkav gekrümmt. Die beiden Komponenten Chlorex und Benzol sind demnach im flüssigen Zustand unbegrenzt ineinander löslich, während im festen Zustand eine nur beschränkte Mischbarkeit der Komponenten auftritt. Mit Hilfe der Grenzwerte dieser Erstarrungskurven lassen sich die molaren Gefrierpunktserniedrigungen E_0'' und daraus wieder annähernd die molaren Schmelzwärmen L_F der beiden reinen Komponenten berechnen:

	T_F	E_0''	L_F
Benzol.....	278,6°	5,1°	2375 cal
Chlorex.....	226,5°	7,3°	2004 cal

Die für Benzol gefundenen Werte stimmen mit denen der Literatur sehr gut überein (bester Wert von $L_F = 2350$ cal), so daß auch die Chlorexwerte, die bisher unseres Wissens nicht bekannt sind, als zuverlässig angesehen werden können.

Die Systeme Chlorex-n-Alkylbenzole: Untersuchungen über die Lage der KLT an den Systemen Chlorex-n-Paraffine (n-Hexan, n-Heptan und n-Okтан), die von W. Trautvetter⁵ durchgeführt wurden, ergaben, daß diese KLT nach obiger Reihenfolge der n-Paraffine bei $+11^\circ$, $+15,5^\circ$ und $+18^\circ$ C liegen. Da nun in der homologen Reihe der n-Alkylbenzole bei fortschreitender Verlängerung der Seitenkette der vorerst aromatische Charakter des Gesamtmoleküls laufend abnimmt, anderseits im selben Maße der aliphatische zunimmt, war es von vornherein nicht

¹³ H. A. Stuart, Molekülstruktur, S. 112 (1934).

von der Hand zu weisen, daß bei den langkettigsten der von uns untersuchten n-Alkylbenzole in Mischungen mit Chlorex eine Mischungslücke

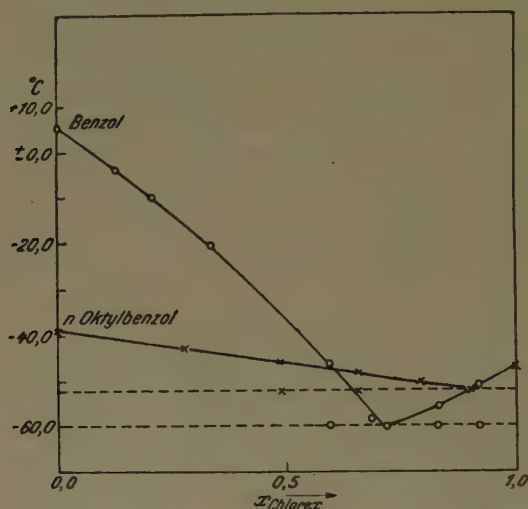


Abb. 5. Die Zustandsdiagramme der Systeme Chlorex-Benzol und Chlorex-n-Oktylbenzol.

im flüssigen Gebiet auftreten könnte. Wir haben deshalb das Zustandsdiagramm des Systems Chlorex-n-Oktylbenzol aufgenommen (siehe Abb. 5), fanden jedoch keine Mischungslücke, sondern ein Eutektikum

Tabelle 5. Das Zustandsdiagramm Chlorex-Benzol.

x_{Chlorex}	Erstarrungspunkt	Eutektikum
Benzol	+ 5,4°	
0,129	— 4,2°	
0,210	— 9,8°	
0,336	— 20,6°	
0,594	— 47,1°	— 60,0°
0,686	— 58,4°	
0,714	— 58,7°	
0,833	— 55,5°	— 59,8°
0,917	— 51,3°	— 59,8°
Chlorex	— 46,7°	

Tabelle 6. Das Zustandsdiagramm Chlorex-n-Oktylbenzol.

x_{Chlorex}	Erstarrungspunkt	Eutektikum
n-Oktylbenzol	— 39,0°	
0,277	— 42,9°	
0,486	— 45,9°	— 52,4°
0,653	— 48,6°	— 52,3°
0,791	— 50,2°	
0,903	— 52,0°	— 52,3°
Chlorex	— 46,7°	

bei $x_1 = 0,90$. Die beiden Äste des Diagramms sind fast linear, der eutektische Punkt liegt verhältnismäßig hoch. Es ist allgemein damit aber gezeigt, daß sämtliche von uns untersuchten binären Mischungen in flüssiger Phase unbeschränkt mischbar sind. Die Berechnung der molaren

Gefrierpunktserniedrigungen E_0'' und molaren Schmelzwärmen L_F der beiden Reinstoffe ergibt:

	T_F	E_0''	L_F
Chlorex	226,5°	7,1°	2050 cal
n-Oktylbenzol	234,2°	2,9°	7160 cal

Dem Vorstand des I. Chemischen Universitätslaboratoriums, Herrn Prof. L. Ebert, möchte ich für seine Anregung zu dieser Arbeit und für sein stetes Interesse besonders danken.

Zusammenfassung.

Mit einem einfachen isothermen Kalorimeter werden Mischungswärmen und anschließend spezifische Wärmen mit Hilfe einer Kalorifere gemessen. Das System Chlorex-Benzol hat einen kleinen temperaturunabhängigen positiven Wärmebedarf und eine kleine Volumskontraktion. Das Zustandsdiagramm zeigt einen eutektischen Punkt. Auch alle Mischungswärmen der homologen Reihe Chlorex-n-Alkylbenzole sind endotherm, gegen x nahezu symmetrisch und nehmen in ihren $\Delta H_{\max}$ -Werten von System zu System um zirka 43 cal/Mol Mischung zu. Die Mischungswärmen sämtlicher Systeme haben einen positiven Temperaturkoeffizienten, der sich aber bei den letzten Systemen deutlich verkleinert. Das System Chlorex-Toluol weist noch eine schwache Kontraktion auf, die sämtlichen anderen Systeme zeigen Dilatation. Das Zustandsdiagramm des Systems Chlorex-n-Oktylbenzol hat einen eutektischen Punkt; hier-nach sind alle Systeme in der flüssigen Phase unbeschränkt mischbar. Aus den Zustandsdiagrammen werden die molaren Gefrierpunktserniedrigungen und molaren Schmelzwärmen ermittelt.

Über den Mechanismus einiger „Jod“-Reaktionen.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 20. Februar 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1948.)

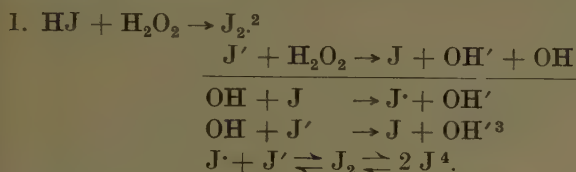
Vor einer Reihe von Jahren habe ich, teilweise in Gemeinschaft mit Mitarbeitern, deren vorzüglichste Hilfe ich gerne gedenke, die Kinetik einer Anzahl von Reaktionen, an denen das Element Jod beteiligt ist, in einer Reihe von Arbeiten, die teils an dieser Stelle, teils in der Z. f. physik. Chem. erschienen sind, aufzuklären gesucht. Es waren darunter Reaktionen komplizierten Charakters, in denen verzweigte Kinetik ein recht detaillierter Einblick gewonnen werden konnte. Der jeweils gefundenen Kinetik wurde ein plausibler Mechanismus zugeordnet; diesen suchte ich so zu formulieren, wie er nach den damaligen Anschauungen wohl als der nächstliegende gelten konnte.

Seither hat eine große Reihe von Arbeiten auf verschiedensten chemischen Gebieten die Rolle aufgedeckt, die labile Moleküle, Radikale, als Reaktionsträger zu spielen vermögen. Hat seit der Frühzeit der physikalischen Chemie das Studium der chemischen Kinetik gezeigt, wie außerordentlich einfach die Teilvorgänge sind, die sich zu den stöchiometrischen Umsetzungsgleichungen gruppieren, so konnte die neuere Forschung dartun, daß diese Teilvorgänge sich in Wirklichkeit in noch einfachere aufspalten, dem Dazwischentreten labiler, ungesättigter Molekülkategorien sehr geringer Konzentration zu Dank. Unter Freisetzung solcher Radikale sind Oxydationen und Reduktionen wahrscheinlich allgemein auf ganz elementare Reaktionsformen zurückzuführen, auf schrittweise Übergänge von Einzelelektronen — „electron transfer“ —, deren einleitender Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist.¹

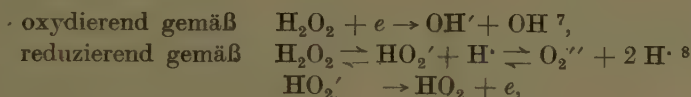
Das Element Jod ist besonders reich an zugänglichen Oxydationsstufen, — 1, 0, + 1, + 3, + 5, + 7; es wird im folgenden versucht, an

¹ Der geschwindigkeitsbestimmende Elektronübergang ist im folgenden unterstrichen.

Hand der von mir seinerzeit untersuchten „Jod“-Reaktionen den Mechanismus aufzuzeigen, wie sich dieser nun im Sinne der genannten Anschauungen darbietet.



Im Sinne der auf *F. Haber* und *R. Willstätter*⁵ zurückgehenden und zur Zeit allgemein angenommenen Theorie, nach der H_2O_2 nicht anders⁶ zu wirken vermag als



muß die seinerzeit wohl allgemein übliche Annahme, daß der zeitbestimmende Reaktionsschritt $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{J}' \rightarrow \text{JO}' + \text{H}_2\text{O}$ sei, durch die nun

² Über das System J' , J_2 , H_2O_2 s. *E. Abel*, *Z. Elektrochem.* **14**, 598 (1908); *Z. physik. Chem.* **96**, 1 (1920); **136**, 161 (1928); *S.-B. Akad. Wiss. Wien* **129**, 401 (1920); *E. Abel*, *O. Redlich* und *W. Stricks*, *S.-B. Akad. Wiss. Wien* **144**, 70 (1935); daselbst auch die ältere Literatur, die bekanntlich vielfach den klassischen Beiträgen zur chemischen Kinetik zuzuzählen ist. Siehe auch die bezüglichen Arbeiten aus der Schule *W. C. Brays*, *J. Amer. Chem. Soc.*, etwa ab 1930.

³ Die Reaktion $\text{OH}' + \text{H} \cdot \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ wird hier wie im Folgenden nicht angeschlossen.

⁴ Wo im folgenden J' auftritt, entstammt dieses dem obigen Gleichgewicht oder reagiert gemäß diesem Gleichgewicht zu J_2 .

⁵ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **64**, 2844 (1931).

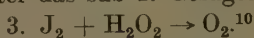
⁶ *F. Haber* und *J. Weiß*, *Naturwiss.* **20**, 948 (1932); *Proc. Roy. Soc. (London)* **147**, 332 (1934).

⁷ Diese Wirkungsweise des Wasserstoffsuperoxyds kann in Hinblick auf die Fähigkeit seiner Reaktion mit Ferroion, Substanzen mit Kohlenstoff-Doppelbindungen im Wege deren Öffnung unter Anlagerung der OH-Gruppe zu polymerisieren, als experimentell gesichert gelten. (*M. G. Evans* und Mitarbeiter, *Baxendale*, *Beywater*, *Kilham*, *Park*, *Trans. Faraday Soc.* **42**, 155, 368, 675 [1946]; *J. chem. Soc. London* **1947**, 266). Da diese Fähigkeit kaum von einem anderen Parameter abhängig ist als von dem Verhältnis der Geschwindigkeiten, in welche sich das OH-Radikal zwischen der zu oxydierenden und der zu polymerisierenden Komponente aufzuteilen vermag, so dürfte solch polymerisierende Funktion ganz allgemein oxydativen, auf electron transfer beruhenden H_2O_2 -Reaktionen zukommen. In diesem Sinne mag es, wie ich an anderer Stelle näher auszuführen beabsichtige, vorteilhaft sein, die eine oder andere der von mir seinerzeit kinetisch untersuchten Wasserstoffsuperoxydumsetzungen ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{J}'$, $\text{S}_2\text{O}_3''$, Cu , As_2O_3 , MoO_3) zu Polymerisationen heranzuziehen.

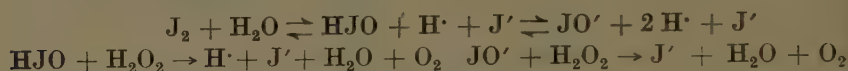
⁸ S. die Ausführungen ad 3.

sehr viel wahrscheinlichere des obigen Elektronenübergangs ersetzt werden.⁹

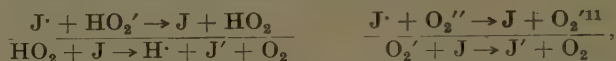
2. Die vielbehandelte *Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds*² fällt unter das sub 1. Gesagte.



Der „alte“ Mechanismus

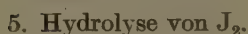
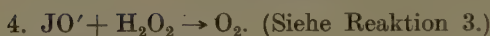


ist gemäß dem Gesagten zu ersetzen durch

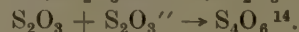
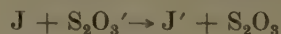
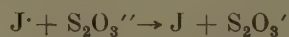
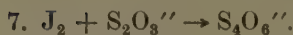
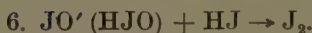


wobei $\text{J}\cdot$, HO_2' und O_2'' den bereits vorher genannten Gleichgewichten entstammen.

$$\begin{aligned} \text{Kinetik: } \frac{d(\text{O}_2)}{dt} &= [\text{J}\cdot] (k [\text{HO}_2'] + k' [\text{O}_2'']) = \\ &= \frac{[\text{J}_2]}{[\text{J}']} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}\cdot]} \left(k^* + \frac{k^*'}{[\text{H}\cdot]} \right).^{12, 13} \end{aligned}$$



$$-\frac{d(\text{J}_2)}{dt} = k [\text{J}_2] - k' [\text{J}\cdot] [\text{J}'].$$



⁹ Die H-Ionenkatalyse der genannten Reaktion ist allerdings, soweit ich sehe, durch den oben genannten Mechanismus nicht gedeckt.

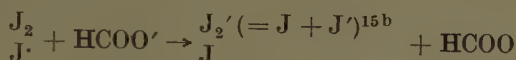
¹⁰ Daß diese Reaktion nicht isolierbar ist, sondern in den Bereich der Reaktionen 1 und 2 fällt, spielt in diesem Zusammenhang keine Rolle.

¹¹ S. z. B. P. George, General Discussion on „The labile Molecule“. Meeting Faraday Society, Oxford, 1947.

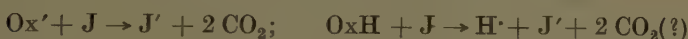
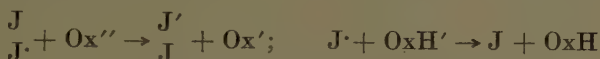
¹² In „alter“ Schreibweise wurde der Faktor $\frac{[\text{J}_2]}{[\text{J}'][\text{H}\cdot]}$ im Sinne von prop. HJO diskutiert.

¹³ Die von den ionalen Konzentrationen abhängigen Aktivitätskoeffizienten sind in dieser Notiz, die ja lediglich das tatsächliche Reaktionenbild aufzuzeigen beabsichtigt, durchwegs weggelassen.

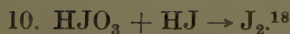
¹⁴ E. Abel, S.-B. Akad. Wiss. Wien 96, 1145 (1907).



$$\begin{aligned} -\frac{d(\text{J}_2)^{16}}{dt} &= [\text{HCOO}'] (k [\text{J}_2] + k' [\text{J}']) \\ &= k [\text{J}_2] [\text{HCOO}'] + k^{*'} [\text{HJO}] [\text{HCOOH}]. \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} -\frac{d(\text{J}_2)}{dt} &= [\text{Ox}'''] (k [\text{J}] + k' [\text{J}']) + k'' [\text{OxH}'] [\text{J}] \\ &= k [\text{Ox}'''] [\text{J}] + [\text{J}'] (k' [\text{Ox}'''] + k'' [\text{OxH}']) \\ &= k^* [\text{Ox}'''] \sqrt{[\text{J}_2]} + [\text{HJO}] (k^{*'} [\text{OxH}'] + k^{**} [\text{Ox}''']). \end{aligned}$$



Trotz der Ausführlichkeit, mit der die Kinetik dieser wichtigen Reaktion untersucht worden ist, hat sich der dieser Kinetik zugrunde liegende Mechanismus bisher nicht befriedigend ermitteln lassen. Insbesondere der Umstand, daß die Geschwindigkeit der Jodentwicklung in jedem der additiven Reaktionsanteile $\text{JO}_3' + \text{J}'$ (a), $\text{JO}_3' + 2 \text{J}'$ (b) und $\text{JO}_3' + \text{J}' + \text{J}_3'$ (c) dem *Quadrate* der $\text{H}\cdot$ -Ionen-Konzentration proportional ist, hat sich bisher der Klarstellung entzogen, wenn es auch an Versuchen hierfür nicht gefehlt hat.¹⁹ Daß vorgelagerte Gleichgewichte eine Rolle spielen, macht eine Studie²⁰ über die Kinetik der Halogenat-Halogenid-Reaktion in schwerem Wasser sehr wahrscheinlich.

^{15a} E. Abel und A. Bildermann, S.-B. Akad. Wiss. Wien **145**, 435 (1936).

^{15b} S. z. B. R. O. Griffith, A. McKeown und A. G. Winn, Trans. Faraday Soc. **29**, 386 (1933).

¹⁶ Im Bereich nicht allzu großer Konzentrationen an HCOOH .

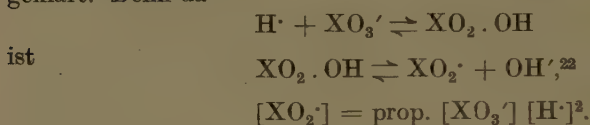
¹⁷ E. Abel, Z. physik. Chem. Abt. A. **154**, 167 (1931); E. Abel und K. Hülferding, Z. physik. Chem. Abt. A. **172**, 353 (1935); E. Abel, K. Hülferding und O. Smetana, Z. physik. Chem. Abt. B. **32**, 85 (1936). Im folgenden wird die Gruppe $\text{COO}-\text{COO}$ als Ox bezeichnet.

¹⁸ E. Abel und F. Stadler, Z. physik. Chem. **122**, 49 (1926); E. Abel und K. Hülferding, Z. physik. Chem. **136**, 186 (1928); S.-B. Akad. Wiss. Wien **146**, 599 (1938); daselbst ältere Literatur.

¹⁹ E. Abel und F. Stadler, l. c., im Anschluß an J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. **102**, 169 (1922); W. C. Bray, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3580 (1930); A. Skrabal, Z. Elektrochem. **40**, 232 (1934).

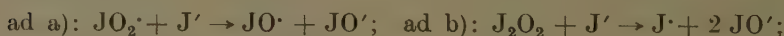
²⁰ E. Abel und F. Fabian, S.-B. Akad. Wiss. Wien **146**, 599 (1938).

Im folgenden wird versucht, die Kinetik aus der Annahme abzuleiten, daß, gleich den unterhalogenigen Säuren,²¹ auch die Halogen-sauerstoffsäuren HXO_3 , wiewohl nur in sehr geringem Grade, amphoteren Charakter aufweisen; sie vermögen insofern auch als „Halogenoxyhydroxyd“, $\text{XO}_2 \cdot \text{OH}$, zu reagieren als sie mit dieser Base und mit deren Kation, XO_2^+ , „Halogenoxyion“, wenn auch in analytisch verschwindender Konzentration, im Gleichgewichte stehen. Ist es dieses Kation, das in der HXO_3 -HX-Reaktion zur kinetisch maßgeblichen Reaktionskomponente wird, so wäre die Rolle, die das H^+ -Ion spielt, geklärt. Denn da



Was die Rolle der X' -Ionen betrifft, so scheint es mir ungezwungen, anzunehmen, daß die geschwindigkeitbestimmende Reaktion im allgemeinen die des Halogenids X_2O_2 ,²³ dieses Kations, der Konzentration $[\text{X}_2\text{O}_2]$ ($= \text{prop. } [\text{XO}_2^+] [\text{X}']$), mit X' und mit X_3' ist. Die Reaktion des Kations selbst mit X' wird nur dann merklich geschwindigkeitbestimmend, wenn $[\text{X}']$ klein genug ist, um $[\text{X}_2\text{O}_2]$ und daher dessen Anteilnahme an dem Reaktionsausmaß hinreichend herabzudrücken. Dies würde erklären, warum die Monomolarität der JO_3' -J'-Reaktion in bezug auf J' nur unter ganz extremen Bedingungen in Erscheinung tritt.²⁴

Im einzelnen ergäbe sich somit der Mechanismus der HJO_3 -HJ-Reaktion in schematischer Schreibweise²⁵ wie folgt, wobei die unterstrichenen — bimolaren — Umsetzungen geschwindigkeitbestimmend wären:



²¹ Im speziellen: (Unterjodige Säure) $\text{HJO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{JO}' \rightleftharpoons \text{J}^* + \text{OH}'$ (Jodhydroxyd ($\text{J} \cdot \text{OH}$)).

²² Diese Formulierung sei der hiermit identischen $2 \text{H}^+ + \text{XO}_3' \rightleftharpoons \text{XO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ vorgezogen, um hervortreten zu lassen, daß nach der hier vorgeschlagenen Auffassung der Verbindung $\text{XO}_2 \cdot \text{OH}$ naturgemäß nur äußerst schwacher Basencharakter zugesprochen wird.

²³ S. A. Skrabal, l. c.; W. C. Bray, l. c.; $\text{X}_2\text{O}_2 (= \text{XO}_2 \cdot \text{X})$ wäre chemisch als Halogenoxyhalogenid anzusprechen.

²⁴ E. Abel und K. Hülferding, l. c.

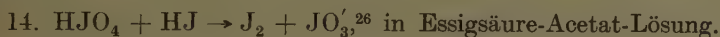
²⁵ S. Fußnoten 3 und 4.

über die weiteren Teilreaktionen (JO' , $\text{J} \cdot \rightarrow \text{J}_2$) s. Reaktion 6 und die letztangeführte Folgereaktion ad Reaktion 1.

Der Mechanismus der Reaktionen



ergibt sich aus dem Zusammenhalt der Reaktionen 8 und 10 bzw. 9 und 10.



Die Kinetik dieser — bimolaren — Umsetzung bietet hinsichtlich ihrer Diskussion einige Unsicherheit, da die Dissoziationsverhältnisse der — meh basischen — Überjodsäure in dem genannten Substrat wenig durchsichtig sind. Der ihr seinerzeit zugrunde gelegte Mechanismus $\text{JO}_4' + \text{J} \cdot \rightarrow \text{JO}_3' + \text{JO}'$ dürfte nach unseren derzeitigen Anschauungen kaum aufrechtzuhalten sein. Nun liegt es nahe, insbesondere in Hinsicht auf den Verlauf der gleichen Reaktion in saurer Lösung (s. ad 16), auch²⁷ für Überjodsäure anzunehmen, daß sie amphoteren Charakters fähig ist und solcherart mit $\text{J} \cdot$ als „Jodperoxyhydroxyd“, $\text{JO}_3 \cdot \text{OH}$, reagiert²⁸; auf dem so sehr niedrigen $\text{H} \cdot$ -Niveau, das durch Essigsäure-Acetat-Gemische geschaffen wird, ist es die Base selbst²⁹ (der Konzentration prop. $[\text{H} \cdot] [\text{JO}_4']$), die zum Reaktionsträger wird:



Dies gibt bei konstant gehaltener Pufferung ungezwungen die gefundene Kinetik, über die $\text{H} \cdot$ -Abhängigkeit läßt sich jedoch wenig Bestimmtes aussagen. Wir fanden diese bei Variation der Substratkomponenten in so undurchsichtiger Form, daß wir uns begnügen mußten, die Art dieser Abhängigkeit zeichnerisch zu registrieren.³¹ Auch mag der Einfluß der hohen ionalen Konzentrationen, wie sie bei dieser Variation nicht zu vermeiden sind, den tatsächlichen Effekt teilweise verdecken.

Einer ähnlichen bimolaren Reaktion, gleichfalls in Essigsäure-Acetat-Lösung,

²⁶ H. Abel und A. Fürth, Z. physik. Chem. 107, 313 (1924).

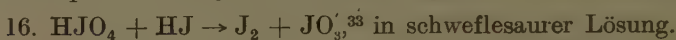
²⁷ S. die Ausführungen ad Reaktion 10.

²⁸ Man erkennt, daß in diesen Darlegungen versucht wird, die Kinetik des Jods in möglichst einheitlicher Weise auf Elektronenübergänge zurückzuführen, an denen mittelbar oder unmittelbar Jodkation beteiligt ist.

²⁹ S. andererseits die Reaktionen 10 und 16.



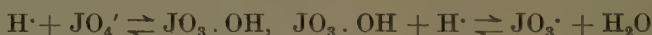
dürfte in bezug auf die JO_4' -Komponente der gleiche Mechanismus zuzuordnen sein. Die Dissoziationsverhältnisse der arsenigen Säure sind wenig geklärt; die hier gefundene Unabhängigkeit von der H^+ -Konzentration könnte dadurch zustande kommen, daß diese in bezug auf die beiden Reaktionskomponenten $\text{JO}_3 \cdot \text{OH}$ und „Arsenigsäure-Ion“ eine gegenläufige ist.



Auf einer der beiden Reaktionslinien, die in experimentell und rechnerisch recht komplizierter Weise isoliert werden konnten, ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate der H^+ -Konzentration, ein Befund, der, wie wir feststellten, einer durchsichtigen Erklärung damals ebenso wenig zugänglich war wie der analoge Befund bei Jodsäure. Indessen, vom Standpunkt des allfällig amphoteren Charakters aller Jod-(Halogen-)Sauerstoffsäuren ist es hier, in stark saurer Lösung, das Kation JO_3^+ der ad 14 genannten — sehr schwachen — Base, das mit J' geschwindigkeitbestimmend reagiert:



wobei dessen Konzentration gemäß



dem Quadrate von $[\text{H}^+]$ proportional ist.

Was die zweite Reaktionslinie betrifft, so erscheint im Hinblick auf die Schwierigkeit ihrer Isolierung ihre Formulierung (prop. $[\text{JO}_4'] [\text{J}']$; in Anlehnung an Reaktion 14) vielleicht nicht in gleichem Grade sichergestellt wie deren Existenz; soweit ich sehe, ermöglichen es die vorliegenden Daten nicht, eine einwandfreie Entscheidung hinsichtlich der Rolle der H^+ -Ionen zu treffen. In Zusammenhalt mit dem ad Reaktion 14 und 15 Gesagten scheint in der Tat die Kinetik des Perjodations in schwach saurer Lösung weiterer Untersuchungen zu bedürfen, ehe unter diesen Verhältnissen ein gesicherter Einblick in den Mechanismus dieser Umsetzung ermöglicht ist.³⁵

³⁰ Schematische Schreibweise.

³¹ L. c. S. 323, Abb. 1.

³² E. Abel und A. Fürth, Z. physik. Chem. **107**, 305 (1923); E. Abel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **41**, 619 (1922).

³³ E. Abel und R. Siebenschein, Z. physik. Chem., Cohen-Festschrift S. 631 (1927).

³⁴ Daß, in Unterschied zu Jodsäure, der mit J' „quadratische“ Reaktionsweg hier nicht aufscheint, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß $\text{JO}_3 \cdot \text{J}$ („Jodperoxyjodid“) stärker dissoziiert ist als $\text{JO}_2 \cdot \text{J}$ („Jodoxyjodid“).

³⁵ Es ist zu beachten, daß die erste Dissoziationskonstante von Überjodsäure und die zweite von Schwefelsäure etwa von gleicher Größenordnung sind [V. Rothmund und K. Drucker, Z. physik. Chem. **46**, 850 (1903); N. Rae, J. chem. Soc. London **1931**, 876].



Der Mechanismus ergibt sich aus dem Zusammenhalt der Reaktionen 10 und 16.

Zusammenfassung.

In dem von mir seinerzeit geleiteten Institute für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien war für eine Reihe von Reaktionen, an denen das Element Jod beteiligt ist, die Reaktionskinetik entwickelt worden; der Kinetik wurde jeweils ein Mechanismus zugrunde gelegt, wie dieser damals wohl als der wahrscheinlichste gelten konnte. Seither hat sich gezeigt, wie weitgehend Reaktionen sich aus Elementarprozessen aufbauen, die aus Elektronenübergängen bestehen. Auf dieser Grundlage wird der — nun vereinfachte — Mechanismus der von mir damals kinetisch untersuchten Reaktionen dargelegt. Im besonderen wird für die Reaktion zwischen Jodsäure und Jodwasserstoffsäure ein Mechanismus angegeben, der der Kinetik dieser scheinbar pentamolekularen Reaktion eine, wie mir scheint, plausible Reaktionsfolge zuordnet.

Zur Kenntnis der Aminosalicylsäuren.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

F. Wessely, K. Benedikt und H. Benger.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Wien.

(Eingegangen am 7. Mai 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1948.)

Von den vier möglichen isomeren Aminosalicylsäuren ist u. W. die 2-Oxy-6-amino-benzoesäure unbekannt. Von den anderen Isomeren, die bisher nur auf umständlichen Wegen erhältlich sind, hat in neuester Zeit besonders die 2-Oxy-4-amino-benzoesäure (p-Amino-salicylsäure) im Zusammenhang mit Versuchen zu einer Chemotherapie der Tuberkulose erhöhtes Interesse gefunden. Wir haben uns seit einiger Zeit mit einfachen Synthesen der Amino-salicylsäuren befaßt und sind dabei auf eine Unstimmigkeit gestoßen, über die wir hier kurz berichten. Wir stellen die Verbindungen durch direkte Carboxylierung der entsprechenden Aminophenole dar und die so erhaltene 2-Oxy-3-amino-benzoesäure und 2-Oxy-5-aminobenzoesäure zeigen Eigenschaften, die mit den Literaturangaben übereinstimmen. Hingegen schmolz die von uns als p-Amino-salicylsäure aufgefaßte Verbindung bei 145° unter CO₂-Abspaltung und Bildung des m-Aminophenols, während in der Literatur¹

¹ Seidel, Bittner, Mh. Chem. 23, 423 (1902).

für die genannte Verbindung ein Schmp. von 220° angegeben wird. Hingegen schmilzt eine als 2-Amino-4-oxybenzoesäure bezeichnete Verbindung² bei 145° unter Zersetzung (CO_2 -Abspaltung). Die von uns erhaltene Verbindung ist mit der letztgenannten identisch. Diese ist aber, wie es auch nach den Substitutionsregelmäßigkeiten zu erwarten war, als p-Amino-salicylsäure aufzufassen. Denn sie liefert über die Diazoniumverbindung ein Nitril, das bei der Verseifung Oxy-terephthalsäure gibt. Zu der gleichen Feststellung kommen auch englische Autoren,³ deren eben erschienene Arbeit der Anlaß zu dieser kurzen Mitteilung ist.

² Erdl., Fortschr. Teerfarb. Fabrikat. **II**, 139 (1889).

³ D. D. Martin, F. S. Spring, T. G. Dempsey, C. L. Goodacre, D. E. Seymour, Nature **161**, 435 (1948).

Erratum.

In der Abhandlung „Zur Deutung des Potenzgesetzes der Adsorption“ von E. Cremer (Mh. Chem. **77**, 126 [1947]) soll es auf S. 129 in Gl. (19) statt „ $\sin \pi (1 - n)$ “ „ $\sin [\pi (1 - n)]$ “ und in Fußnote 4, 2. Zeile, statt „ $1 n$ “ „ $\ln$ “ heißen.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Sitzung erscheint (in Kommission beim Springer-Verlag, Wien I). Die Sitzungstage des laufenden Jahres sind auf dem Umschlag der Monatshefte abgedruckt. Für die während der Ferien einlaufenden Manuskripte ist die Vorsorge getroffen (Beschluss der Klasse vom 21. November 1946), daß sie von einem Mitglied der Kommission geprüft und in Druck gegeben werden, während die Vorlage in der ersten folgenden Klassensitzung nachträglich erfolgen kann, so daß in der Drucklegung geeigneter Manuskripte eine Verzögerung nicht eintritt.

6. Die Drucklegung erfolgt grundsätzlich in der Reihenfolge des Einlaufs, sofern die Korrekturen pünktlich erledigt werden.

7. Kurze Mitteilungen (Umfang bis zu 2 Druckseiten der Monatshefte), deren Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, können außerhalb der normalen Reihenfolge in das gerade im Druck befindliche Heft eingebracht werden. Für Einsendung, Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziffer 5.

8. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes durch die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

9. Die Verfasser erhalten vom Verlag eine Fahrenkorrektur. Mit den korrigierten Fahren ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden, das bei der Akademie der Wissenschaften in Wien verwahrt wird. Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden.

10. Die Verfasser erhalten von ihrer Arbeit 75 Sonderdrucke unentgeltlich und können bis zu 125 Exemplare gegen angemessene Entschädigung vom Verlag beziehen, wenn diese bei Rücksendung der Fahrenkorrektur bestellt werden. Die Kosten hierfür sind im eigenen Interesse vorher beim Verlag zu erfragen.

11. Für die Sicherung oder Veröffentlichung solcher wissenschaftlicher Arbeiten, die für die „Monatshefte“ aus äußeren Gründen nicht in Frage kommen, stehen noch folgende Einrichtungen der Akademie zur Verfügung:

a) Zur Sicherung von Prioritätsrechten nimmt die Akademie versiegelte Schreiben zwecks befristeter oder unbefristeter Hinterlegung entgegen.

b) Umfangreiche Arbeiten, auch solche von zusammenfassendem Charakter, Monographien o. ä. können der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse zur Veröffentlichung im Rahmen der hierfür vorgesehenen „Denkschriften der Österreichischen Akademie der Wissenschaften“ vorgelagt werden. Diese Beiträge werden in Zukunft gesondert betitelt, gebunden und einzeln käuflich herausgegeben werden.

12. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen:

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Pailer, M. und L. Bilek. Studien über den Hofmannschen Abbau quar- tärer Ammoniumverbindungen	135
Ziegler, E. Über Phenolalkohole. IX. Mitt. Die Zwischenstoffe bei der Darstellung von Novolaken	142
Eitel, A. und H. Berbalk. Zur Theorie der Friedel-Crafts-Reaktion. Eine elektronentheoretische Abhandlung.....	148
Tschamler, H. Über binäre flüssige Mischungen I. Mischungswärmen, Volumseffekte und Zustandsdiagramme von Chlorex mit Benzol und n-Alkylbenzolen.....	162
Abel, E. Über den Mechanismus einiger „Jod“-Reaktionen	178
Wessely, F., K. Benedikt und H. Benger. Zur Kenntnis der Aminosalicyl- säuren. (Vorläufige Mitt.)	185

Sintereisen und Sinterstahl. Von Dr. R. Kieffer und Dr. W. Hotop, unter Mitarbeit von H. J. Bartels und Dipl. Ing. F. Benesovsky, Metallwerk Plansee Ges. m. b. H., Reutte, Tirol. Mit 264 Abbildungen. VIII, 556 Seiten.

In Österreich S 165.—, geb. S 174.—; im Ausland sfr. 72.—, geb. sfr. 75.—

Die erste grundlegende und umfassende Darstellung dieses wichtigen Kapitels der allgemeinen Pulvermetallurgie.

Grundlagen der allgemeinen Mineralogie und Kristallchemie. Von Prof. Dr. F. Machatschki, Wien. Mit 151 Abbildungen. VII, 209 Seiten. 1946.

In Österreich S 36.—; im Ausland sfr. 12.—

Vorräte und Verteilung der mineralischen Rohstoffe.

Ein Buch zur Unterrichtung für jedermann. Von Professor Dr. F. Machatschki, Wien. Mit 6 Abbildungen. VIII, 191 Seiten. 1948.

In Österreich S 36.—; im Ausland sfr. 16.—

Die Bodenschätze Österreichs und ihre wirtschaftliche Bedeutung. Von Prof. Dr. B. Granigg, Graz. VI, 105 Seiten. 1947.

In Österreich S 36.—; im Ausland sfr. 18.—

Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. Herausgegeben von F. Machatschki, Wien, u. H. Leitmeier, Wien. Dritte Folge.

Nach der kriegsbedingten Einstellung und infolge der veränderten Verhältnisse sind die „Mitteilungen“, deren Herausgeber die Vorstände der mineralogischen Universitätsinstitute in Wien sind, aus der „Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie“, als deren Abteilung sie jahrelang erschienen, losgelöst worden und erscheinen wieder selbständig.

Im Juni 1948 erschien:

Band 1, Heft 1. (Ausgegeben im Juni 1948.) Mit 15 Abb. 99 Seiten.

In Österreich S 38.—; im Ausland sfr. 16.50

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

SPRINGER - VERLAG IN WIEN

Printed in Austria